

JULIANO DE ANDRADE

**UM ESTUDO CRÍTICO SOBRE ANÁLISES MORFOLÓGICAS *EX SITU* DE
SISTEMAS PASSÍVEIS DO FENÔMENO DE CORROSÃO: O CASO DE FILMES
DE PbSO₄ CRESCIDOS ELETROQUIMICAMENTE SOBRE Pb**

**Tese apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Doutor.
Área de Concentração: Engenharia e
Ciências dos Materiais. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de
Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Patrício R.
Impinnisi**

CURITIBA

2010

**A todos aqueles que amo, pois são a
coisa mais importante que tenho.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo e principalmente pelo exemplo de honestidade e responsabilidade.

Ao LACTEC e à COPEL pelo apoio financeiro, equipamentos, laboratórios, instalações e recursos sem os quais a realização deste trabalho seria inviável.

Ao Prof. Dr. Patrício Rodolfo Impinnisi pela sua competência e pelo seu comprometimento com a realização deste trabalho, por ser um exemplo de profissionalismo e humanidade.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, pelos conhecimentos transmitidos, pela sua capacidade intelectual, cultural e humana e pela sua inspiradora paixão pelo trabalho.

Aos Professores Ney P. Mattoso, Paulo C. Camargo, Maria J. J. Ponte, pelas frutíferas discussões durante as disciplinas cursadas.

Aos amigos MSc. Sérgio Henke, Brixel e Larissa pelas ajudas com o MEV e a MSc. Cecília, pela mão com o MFA.

Aos colegas André, Andréa, Bruna, Cris, Dani, Francisco, Juliana, Pri, Plank, Raquel, Rodrigo Charlinho, Stanley, Taíssa e Thoaldo pela companhia nos momentos acadêmicos e pela agradável presença nos momentos de descontração.

A todos aqueles que, por um lapso, esqueci de mencionar e que foram importantes para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ESTRUTURA DA TESE.....	4
2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	6
2.1 TÉCNICAS PARA ANÁLISES MORFOLÓGICAS DE SUPERFÍCIES.....	6
2.1.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	6
2.1.2 <i>Microscopia de Força Atômica</i>	10
2.2 PROCESSOS EM ELETRODOS E A TÉCNICA VOLTAMÉTRICA.....	12
2.3 ESTRUTURA DO FILME DE PbSO ₄ CRESCIDO SOBRE Pb EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	17
2.3.1 <i>Mecanismo de formação do filme e modelos estruturais</i>	18
2.3.2 <i>Modelo estrutural de filme rompido (disrupted film)</i>	21
2.4 MORFOLOGIA DE FILMES ELETROQUÍMICOS DE PASSIVAÇÃO.....	24
2.4.1 <i>Por técnicas ex situ</i>	24
2.4.2 <i>Trabalhos in situ</i>	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 LIXAMENTO E POLIMENTO DOS ELETRODOS	56
3.2 INFLUÊNCIA DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA NA MORFOLOGIA OBSERVADA DE ELETRODOS DE Pb	57
3.3 EXPERIMENTOS COM SUBSTITUIÇÃO DO ELETRÓLITO MANTENDO A POLARIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1 RESULTADOS DOS DIFERENTES TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL	63

4.2	INFLUÊNCIA DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA NA MORFOLOGIA OBSERVADA DE ELETRODOS DE Pb	72
4.3	INFLUÊNCIA DO ENXÁGUE NA MORFOLOGIA OBSERVADA DE FILMES DE PbSO ₄ SOBRE Pb	75
4.4.	QUANTIFICAÇÃO DO FILME DE CORROSÃO ATRAVÉS DE IMAGENS DE MEV	81
4.4.1	<i>Estimativa da Espessura do Filme</i>	86
4.5	SUBSTITUIÇÃO DA SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄ POR SOLUÇÃO DE Na ₂ SO ₄ , APÓS O EXPERIMENTO VOLTAMÉTRICO, MANTENDO A POLARIZAÇÃO DO ELETRODO.....	91
5	CONCLUSÕES	96
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	99
7	APÊNDICE.....	100
7.1	IMAGENS DE MFA DE SUPERFÍCIES DE CHUMBO AO AR E SUBMERSAS EM ÁGUA.....	100
7.1.1	<i>Pós tratamento das imagens de MFA</i>	114
7.2	MODELO MATEMÁTICO PARA REDUÇÃO DO FILME DE PbSO ₄ SOBRE Pb EM H ₂ SO ₄	116
7.2.1	<i>Balanço de massa nas vizinhanças de um cristal de PbSO₄ ideal.....</i>	117
8	BIBLIOGRAFIA	123

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – A) Comportamento do coeficiente de emissão de elétrons δ como uma função da inclinação da superfície da amostra. B) Representação esquemática da razão deste comportamento.....8
- Figura 2** - Representação esquemática de um detector de elétrons secundários, mostrando os caminhos dos elétrons secundários (ES) e dos elétrons retroespalhados (RE) da amostra.9
- Figura 3** - Analogia entre imagem sólida observada pelo olho humano e imagem formada com elétrons retroespalhados. A) iluminação difusa refletida e captada por um observador e B) feixe de elétrons secundários atraídos para o cintilador [19]. 10
- Figura 4** - Representação esquemática dos componentes básicos de um MFA.. 11
- Figura 5** - Variação do nível de energia dos elétrons de um metal em solução, de tal maneira a: **(a)** Reduzir uma espécie “A” em solução ou; **(b)** oxidar uma espécie “A” em solução. Os orbitais moleculares (OM) da espécie “A” mostram seu orbital de maior energia ocupado e também o de menor energia vazio. Imagem adaptada de [32]. 13
- Figura 6** - Dependência da corrente elétrica com o sobre potencial (que será definido no texto) para um dado sistema eletroquímico, separando-se a contribuição de ambas as reações, catódica e anódica..... 14
- Figura 7** - Curva de corrente contra potencial (voltamograma), resultado de um experimento voltamétrico sobre o sistema Pb/H₂SO₄. Experimento com os seguintes parâmetros: $E_i = E_f = -1,6$ V, $E_\lambda = 1,8$ V e $\nu = 20$ mV/s. Os símbolos estão definidos no texto a seguir..... 16
- Figura 8** - Exemplo de voltamograma de Pb em H₂SO₄. A curva tracejada é a de um voltamograma com o pico completo de formação do PbSO₄, e a curva cheia é a de um experimento cuja direção de varredura foi invertida antes do máximo de corrente anódica.20
- Figura 9** - Modelo sugerido por Vilche e Varela para formação do filme de PbSO₄ sobre Pb em ácido sulfúrico em experimentos potencioestáticos [47]. (a) Início da formação do filme, presença apenas a camada inferior porosa de PbSO₄. (b) Avanço na formação do filme, aparecimento de outra camada de PbSO₄, sobre aquela aderida ao eletrodo. (c) Passivação do eletrodo pela camada superior mais resistiva.21
- Figura 10** - Superfície de um eletrodo de chumbo sobre a qual foi crescido galvanostaticamente um filme de PbSO₄ de 120 mC/cm² em solução de H₂SO₄. Imagem retirada de [53].25
- Figura 11** - Superfície de um eletrodo de chumbo sobre a qual foi crescido galvanostaticamente um filme de PbSO₄ de 180 mC/cm² em solução de H₂SO₄. Imagem retirada de [53].26

- Figura 12** - Imagem da superfície de um eletrodo de Pb – 0,008%Ca – 0,65%Sn que foi mantida em ácido sulfúrico, polarizada em 0,7 V (contra o eletrodo de Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄) por 2 min. Imagem retirada de [56]. Segundo os autores os cristais vistos são de PbSO₄.....27
- Figura 13** - Superfície de um eletrodo plano de Pb – 5%Sb, que foi mantido imerso em uma solução de ácido sulfúrico polarizado em 0 V (contra Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat) por 15 min. A região “B” da imagem mostra a superfície coberta por cristais de PbSO₄, e “C” os buracos deixados após a dissolução do Sb precipitado. Imagem retirada de [57].29
- Figura 14** - Magnificação da região superior da Figura 13.30
- Figura 15** - Imagem de eletrodos de chumbo cobertos por PbO₂. (A) Após a primeira varredura anódica e (B) após o décimo ciclo voltamétrico. Imagem retirada de [58].31
- Figura 16** - Voltametria cíclica de uma placa negativa de bateria chumbo ácido que já havia sido submetida a diversos ciclos de carga e descarga (próxima ao fim da sua vida útil). O pico anódico de corrente é a descarga da placa e os picos catódicos referem-se a sua recarga. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s. Imagem retirada de [59].33
- Figura 17** - Imagens de placas negativas de baterias chumbo ácido descarregadas. (A) placa que anteriormente já havia sido ciclada várias vezes e (B) placa recém formada. Imagens retiradas de [59].34
- Figura 18** - Placa negativa de uma bateria chumbo ácido, descarregada e ao fim da sua vida útil. Imagem retirada de [61].35
- Figura 19** - Placa negativa de uma bateria chumbo ácido, descarregada e ao fim da sua vida útil, após reagir com uma solução de CH₃COONH₄. Imagem retirada de [61].36
- Figura 20** Filme de PbSO₄ crescido sobre um eletrodo de chumbo, em diferentes condições e após 100 ciclos voltamétricos de carga e descarga. Solução de H₂SO₄ 0,5 M nas imagens (A) e (C), 0,125 M em (B) e (D); temperatura da solução de 30° C em (A) e (B) e 0° C em (C) e (D).....37
- Figura 21** Imagem do material de placas negativas após ensaio de vida útil frente a ciclos de descarga e recarga parcial. Imagem (A) placa com lignina natural. Imagem (B) placa com lignina artificial.....38
- Figura 22** Imagem do material ativo retirado de placas negativas carregadas, no início da sua vida útil, com diferentes aditivos. Imagem (A) sem nenhum aditivo, imagem (B) com Lomar B 0,75 % e imagem (C) com Lignotech. Imagens retiradas do trabalho de David et. al. [64].....39
- Figura 23** Cristais de PbSO₄ sobre placas negativas após ciclos de descarga e recarga parcial. Imagem (a), sem o uso de PASP e imagem (b) com 0,2 % em peso de PASP no eletrólito.40
- Figura 24** - Imagens de MFA da mesma região de um disco de Ti coberto por

- TiO₂ em diferentes situações: (a) Imagem feita ao ar, da amostra preparada inicialmente. (b) Imagem da amostra submersa em uma solução de cloreto e fosfato de sódio, após 5 min de imersão. (c) Amostra submersa, após 18 h de imersão. (d) Amostra seca na atmosfera, após a retirada da solução.41
- Figura 25** Cristal de PbSO₄ crescido potenciostaticamente sobre chumbo em ácido sulfúrico (A) (crescido por 6 min num potencial de -1035 mV medido em relação a eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄), e cristal crescido sobre o filme no potencial livre de corrosão do sistema (B).43
- Figura 26 -** Superfície de um eletrodo de chumbo coberto por um filme de PbSO₄ crescido potenciostaticamente, após a despolarização do eletrodo. Imagens do filme após diferentes períodos em circuito aberto.44
- Figura 27 -** Imagem de MFA de uma superfície de um eletrodo de chumbo coberto por filme de PbSO₄. Filme crescido potenciostaticamente em - 850 mV por 30 s (aproximadamente 120 mC/cm²). Eletrodo previamente submetido a ciclos de estabilização potencioestáticos.45
- Figura 28 -** (A) Eletrodo de chumbo mantido imerso em solução de ácido sulfúrico e mantido num potencial catódico em relação ao equilíbrio Pb/PbSO₄. (B) Eletrodo após ter sido crescido o filme de PbSO₄ e em seguida submetido a sobrepotencial catódico de 20 mV. (C) Eletrodo após tentativa de se reduzir o filme num sobrepotencial de 80 mV. (D) Eletrodo após tentativa de se reduzir o filme num sobrepotencial de 200 mV.48
- Figura 29 -** Esquema do experimento eletroquímica realizado no trabalho de Vermesan e colaboradores [76], e as regiões de potencial onde foram realizadas as varreduras de MFA.50
- Figura 30 -** Imagem de MFA de um eletrodo de Pb mantido numa região de potencial onde não ocorre a formação do filme de PbSO₄, indicada na Figura 29 . Retirada de [76].51
- Figura 31 -** Imagem de MFA de um eletrodo de Pb mantido numa região de potencial logo após o pico de corrente de formação do filme de PbSO₄, indicada na **Figura 29** . Retirada de [76].52
- Figura 32 -** Imagem de MFA de um eletrodo de Pb mantido numa região de potencial bem após o pico de corrente de formação do filme de PbSO₄, indicada na Figura 29. Retirada de [76].53
- Figura 33 -** Representação esquemática de eletrodo típico de chumbo, embutido em resina epóxi, sob uma gota de água/solução.58
- Figura 34 –** Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com substituição da solução eletrolítica mantendo a polarização do eletrodo de trabalho.60
- Figura 35 -** Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em 3.1 (a) (lixamentos sucessivamente mais finos e polimento com pasta de alumina até 0,05 µm). A imagem da direita é uma

- ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 μm e na da direita mede 5 μm . O espectro de raios X das partículas incrustadas também são mostrados na figura.64
- Figura 36 -** Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em (b) (lixamentos sucessivamente mais finos, polimento com pasta de alumina até 0,05 μm e imersão por 1 min numa solução de água deionizada, ácido acético e ácido nítrico 16:3:4). A imagem da direita é uma ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 μm e na da direita mede 5 μm65
- Figura 37 -** Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em (c) (alternando lixamentos e ataques químicos por swab, polimento e ataque químico final também por swab). A imagem da direita é uma ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 μm e na da direita mede 5 μm65
- Figura 38 -** Curvas de $i \times E$ para um eletrodo de chumbo submetido ao pré-tratamento descrito no item (c). Com $E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$, $E_f = -1,3 \text{ V}$ e $\nu = 20 \text{ mV/s}$. Entre cada uma das medidas o eletrodo era submetido novamente ao pré-tratamento, partindo da lixa 2500. No canto superior esquerdo é o visto em detalhe a região dos picos anódicos.67
- Figura 39 -** Voltamogramas de um eletrodo de chumbo em ácido sulfúrico. Eletrodo polido e submetido a ataque químico prévio. Introduzido polarizado em $E_i = -1,2 \text{ V}$, mantido por 10 min, velocidade de varredura $\nu = 20 \text{ mV/s}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$, $E_f = -1,3 \text{ V}$. Entre uma varredura e outra o eletrodo era mantido na solução, polarizado por 10 min em E_f . No canto superior esquerdo é o visto em detalhe a região dos picos anódicos.68
- Figura 40 -** (A) Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em (d). A imagem da direita (B) é uma ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 μm e na da direita mede 5 μm69
- Figura 41 -** Curvas de $i \times E$ para um eletrodo de chumbo submetido ao pré-tratamento descrito no item (d). Introduzido polarizado em $E_i = -1,2 \text{ V}$, mantido por 10 min, velocidade de varredura $\nu = 20 \text{ mV/s}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$, $E_f = -1,3 \text{ V}$. Entre cada uma das medidas o eletrodo era relixado com lixa 2500. No canto superior esquerdo é o visto em detalhe a região dos picos anódicos.70
- Figura 42 -** Voltamogramas de um eletrodo de chumbo em ácido sulfúrico. Eletrodo previamente lixado. Introduzido polarizado em $E_i = -1,2 \text{ V}$, mantido por 10 min, velocidade de varredura $\nu = 20 \text{ mV/s}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$, $E_f = -1,3 \text{ V}$. Entre uma varredura e outra o eletrodo era mantido na solução, polarizado por 10 min em E_f . No canto superior esquerdo é visto em detalhe a região dos picos anódicos...71

- Figura 43 -** Imagem de um eletrodo de chumbo sob o qual foi colocada uma gota d'água e mantido ao ar por 30 s, em seguida seco com papel absorvente, sem esfregá-lo na superfície.....72
- Figura 44 -** Imagem de um eletrodo de chumbo sob o qual foi colocada uma gota d'água e mantido ao ar por 10 minutos, em seguida seco com papel absorvente.73
- Figura 45 -** Imagem de um eletrodo imerso numa solução de ácido sulfúrico 4,6 mol/l por 5 s e enxaguado com água deionizada.74
- Figura 46 -** Imagem de um eletrodo de chumbo submetido a lixamento com lixa 2500 e mantido 10 min sob uma gota de água, mas em atmosfera de N_275
- Figura 47 -** Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme voltamétrico ($E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $\nu = 20$ mV/s) de 55 mC.cm^{-2} . Após isso o eletrodo foi retirado da solução, enxaguado com 250 ml de água deionizada e seco, tudo em atmosfera de N_276
- Figura 48 -** Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 60 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $\nu = 20$ mV/s) e enxaguado com 0,5 l de água deionizada e desoxigenada no enxágue. Eletrodo enxaguado e seco em atmosfera inerte.....77
- Figura 49 -** Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 57 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $\nu = 20$ mV/s), retirado da solução e enxaguado com 1 l de água deionizada e desoxigenada e seco, todo processo em atmosfera livre de O_278
- Figura 50 -** Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 51 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $\nu = 20$ mV/s), retirado da solução e enxaguado com 3 l de água deionizada e desoxigenada e seco, todo processo em atmosfera livre de O_279
- Figura 51 -** Eletrodo de chumbo sobre o qual foi crescido um filme de 50 mC.cm^{-2} , voltametricamente ($E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $\nu = 20$ mV/s), em ácido sulfúrico. O eletrodo foi enxaguado com um fluxo de água deionizada e desoxigenada, direcionado para a sua superfície. Foram utilizados 10 l de água no enxágue. Todo o procedimento, inclusive a secagem do eletrodo foi realizado em atmosfera de N_280
- Figura 52 -** Repetição da Figura 48 (filme de $PbSO_4$, crescido voltametricamente $E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $\nu = 20$ mV/s enxaguado com 500 ml de água), mas com quadros para ressaltar regiões específicas da imagem. No quadro "A" são ressaltados e numerados também os cristais visíveis a essa magnificação. Os quadros acrescentados a Figura são de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$83
- Figura 53 -** Distribuição de tamanho dos cristais vistos nos quadros da Figura 52.83
- Figura 54 -** Repetição da Figura 47 (filme de $PbSO_4$ enxaguado com 250 ml de água), mas com quadros para ressaltar regiões específicas da imagem. No

- quadro “A” são ressaltados e numerados também os cristais visíveis a essa magnificação. Os quadros são de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$84
- Figura 55 -** Ampliação digital de 300% da imagem mostrada na Figura 54. Os quadros em azul no canto superior esquerdo localizam a região ampliada na Figura original. A barra de referência foi medida e acrescentada digitalmente..85
- Figura 56 -** Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 67 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $\nu = 20 \text{ mV/s}$), retirado da solução e enxaguado com 300 ml de água deionizada e desoxigenada e seco, todo processo em atmosfera livre de O_2 . A imagem (B) é uma ampliação da região marcada por um retângulo no centro da imagem (A).87
- Figura 57 -** Ampliação digital de 200% da região marcada por um retângulo na imagem mostrada na Figura 56.87
- Figura 58 -** Ampliação digital de 200% de uma porção da imagem mostrada na Figura 56. Os quadros no canto superior esquerdo localizam a região ampliada na Figura 56. O quadro em cinza mede $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e as suas divisões medem $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$88
- Figura 59 -** Esquema da preparação da amostra para análise de espessura de filme. (A) utilizando um estilete, (B) o eletrodo era inicialmente parcialmente cortado. (C) Tracionado por extremidades opostas até romper-se. (D) a região onde houve a deformação e o rompimento será mostrada na Figura 60.89
- Figura 60 -** Imagem de um eletrodo de chumbo onde foi crescido um Filme de PbSO_4 voltametricamente com $E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $\nu = 5 \text{ mV/s}$, de 160 mC/cm^2 , enxaguado com 300 ml de água). O eletrodo foi seccionado ao meio, tracionando extremidades opostas, de tal forma que o substrato de chumbo sofre uma grande elongação antes de romper-se.90
- Figura 61 -** Voltamograma de um eletrodo de chumbo em solução de Na_2SO_4 1 M, com $E_i = E_f = -1,3 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $\nu = 20 \text{ mV/s}$, $E_\lambda = -0,6 \text{ V}$. Eletrodo de referência de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 mol/l.92
- Figura 62 -** Filme de PbSO_4 crescido voltametricamente sobre Pb em ácido sulfúrico, $E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_f = -0,6 \text{ V}$ e $\nu = 20 \text{ mV/s}$. Após o término da medida eletroquímica, o eletrodo foi mantido polarizado na região de passivação de $-0,6 \text{ V}$ e 10 l de solução de Na_2SO_4 1 mol/l foram utilizados para substituir gradualmente a solução de H_2SO_4 . A imagem da direita é uma magnificação da região limitada por um retângulo na imagem da esquerda.93
- Figura 63 -** Superfície de um eletrodo de chumbo que foi lixado até lixa 2500, introduzido polarizado em solução de H_2SO_4 4,6 mol/l, em $-1,2 \text{ V}$ (região de potencial onde ocorre a redução do Pb^{2+}), mantido assim por 10 min, retirado, enxaguado e seco. Tanto a solução de ácido quanto a água de enxágüe foram desoxigenadas por 30 min com fluxo de N_2 . Todo o experimento foi realizado em atmosfera de N_294
- Figura 64 -** Imagem tridimensional feita por AFM da superfície de um eletrodo de chumbo lixado até lixa 2500, polido até alumina 0,05 μm e submetido ataque

químico (água deionizada, ácido acético, ácido nítrico 16:3:4, aplicado com algodão por swab [75]).....	101
Figura 65 - Imagem 2D, vista de topo da região já mostrada na Figura 64.....	102
Figura 66 - Magnificação da região central da imagem mostrada na Figura anterior, mas após ter permanecido 10 min imersa em água. Imagem do crescimento do PbO in situ.	103
Figura 67 - Imagem da Figura anterior após aplicação de um filtro à mesma.....	104
Figura 68 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 1 Hz (uma linha por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 9 min para ser gerada.	106
Figura 69 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 10 Hz (dez linhas por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 1 min para ser gerada	106
Figura 70 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 5 Hz (cinco linhas por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 2 min para ser gerada	107
Figura 71 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 10 Hz (dez linhas por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 1 min para ser gerada.	108
Figura 72 - Imagens de MFA de uma superfície de Pb, submersa em água e coberta por cristais de PbO. As linhas brancas são as regiões onde foram medidos os perfis de intensidade dos pixels, que serão mostrados adiante. A imagem (A) foi gerada com uma taxa de 5 Hz (em 2 min), enquanto que a imagem (B) com 10 Hz (em 1 min).....	109
Figura 73 - Perfis de intensidade de pixels medidos nas linhas marcadas pelo número “1” nas imagens da Figura 72. O gráfico superior é do perfil na imagem gerada com taxa de varredura de 5 Hz e o inferior do perfil na imagem de 10 Hz.	110
Figura 74 - Perfis de intensidade de pixels medidos nas linhas marcadas pelo número “2” nas imagens da Figura 72. O gráfico superior é do perfil na imagem gerada com taxa de varredura de 5 Hz e o inferior do perfil na imagem de 10 Hz.	111
Figura 75 - Perfis de intensidade de pixels medidos nas linhas marcadas pelo número “3” nas imagens da Figura 72. O gráfico superior é do perfil na imagem gerada com taxa de varredura de 5 Hz e o inferior do perfil na imagem de 10 Hz.	112
Figura 76 - (A) Perfil de intensidade de pixels medido na linha marcada pelo	

número “1” na imagem de 10 Hz da Figura 72. (B) E perfil de altura ao longo da mesma linha da mesma imagem. Ambas	113
Figura 77 - Imagem de MFA da superfície de um eletrodo de chumbo coberto por cristais de PbO, imersa em água. As diferentes regiões da amostra foram mapeadas utilizando diferentes velocidades de varredura da ponta de prova do MFA. As taxas estão apresentadas na figura.....	114
Figura 78 (a) Ilustração esquemática de cristais de sulfato de chumbo depositados sobre chumbo. (b) Variação no tamanho do cristal de sulfato de chumbo durante a redução. (c) Modelo para o local da reação. (d) Perfil de concentração na interface chumbo\sulfato de chumbo.	116
Figura 79 - Representação esquemática de um cristal de PbSO ₄ sobre um substrato de chumbo, que será utilizada para se estabelecer as equações de balanço de massa do sistema.....	117
Figura 80 - Vista lateral do cristal idealizado apresentado na Figura 78.	119

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

t	Tempo
ms	Milissegundos
min	Minuto
cm	Centímetro
mm	milímetro
M	Molar (mol/L)
A	Ampère
Ah	Ampères hora (unidade de carga)
V	Volts
i	Densidade de corrente (mA/cm ²)
i _P	Densidade de corrente em um pico voltamétrico
E	Potencial elétrico
E _i	Valor do potencial inicial em uma voltametria
E _f	Valor do potencial final em uma voltametria
E _{-λ}	Valor do potencial inferior (mais catódico) em uma voltametria
E _λ	Valor do potencial superior (mais anódico) em uma voltametria
v	Velocidade de varredura de potencial
q	Densidade de carga de carga (mC.cm ⁻²)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
EPMA	<i>Electron Probe Micro Analyzer</i> (Micro Análise por Sonda Eletrônica)

RESUMO

As análises morfológicas *ex situ* são amplamente utilizadas com distintos objetivos no estudo de filmes preparados eletroquimicamente. Autores de diferentes trabalhos baseiam suas teorias em resultados de análises realizadas sobre filmes eletroquímicos, depois que estes tenham sido formados e submetidos a várias etapas intermediárias de preparação.

Uma revisão da bibliografia referente a análises morfológicas do PbSO_4 crescido sobre o Pb em meio de ácido sulfúrico revelou que a influência das etapas intermediárias no resultado final da análise é aparentemente desconsiderada, principalmente no tocante à corrosão do substrato.

O sistema $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ foi escolhido devido a sua relevância tecnológica sendo este essencialmente a placa negativa de baterias tipo chumbo ácido. A quantidade e o impacto tecnológico potencial de trabalhos nesta área justificam um estudo crítico da forma com que são realizadas as análises tipo *ex situ* neste sistema.

A revisão da literatura mostrou também que não há um consenso sobre a morfologia dos filmes de PbSO_4 que se formam voltametricamente sobre Pb em solução de ácido sulfúrico. Considerando que o processo de recarga de uma placa depende da morfologia do filme gerado na descarga, tem-se neste caso um apelo tecnológico direto para o estudo da morfologia do PbSO_4 . A proposição de um modelo acurado que permita recargas rápidas e eficientes para baterias chumbo ácido é essencial para as suas novas demandas, como energias alternativas e os carros elétricos.

Por este motivo esta tese se dedicou a dois temas centrais. O primeiro deles foi o de estudar isoladamente os possíveis fenômenos inerentes ao método de preparação de amostras para técnicas de análise *ex situ*, que podem deformar o filme produzido eletroquimicamente. Neste sentido foram testados diferentes procedimentos para limpar e aplanar a superfície do chumbo, e foi verificada a aplicabilidade de tais métodos a medidas eletroquímicas. Verificou-se que métodos que incluem polimento com pasta de alumina e ataques químicos superficiais apropriados fornecem eletrodos com superfícies consideravelmente mais planas, mas que não apresentam boa reprodutibilidade quando submetidos a determinados experimentos. Procedimentos cuja etapa final é um lixamento, apesar de deixarem a

superfície dos eletrodos mais irregulares, forneceram resultados reprodutíveis.

Verificou-se, também, a influência do enxágüe das amostras, após a medida eletroquímica e antes de serem levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Determinaram-se os limites de volume de água de enxágüe dentro dos quais uma variação no seu valor implica em modificações nas imagens observadas em MEV.

O segundo tema central da tese foi o da análise da morfologia do filme propriamente dita. Tanto as imagens de MEV dos filmes de PbSO_4 obtidas neste trabalho, quanto imagens de microscopia de força atômica (MFA) encontradas na literatura foram analisadas e interpretadas satisfatoriamente, de acordo com o modelo de filme de PbSO_4 disrupto, que será descrito no desenvolvimento da tese. Análises quantitativas revelaram incongruências entre o volume de cristais de PbSO_4 observados nas imagens de MEV e a quantidade de filme calculada nos experimentos eletroquímicos realizados na preparação das amostras. A causa desta discrepância entre o volume calculado e observado de PbSO_4 foi atribuída à corrosão do chumbo ao final da medida eletroquímica, após a desconexão do eletrodo do equipamento, e devido à alta concentração de íons H^+ . Foi testado um método para diminuir a concentração dos íons H^+ , após a medida eletroquímica, mas mantendo a polarização do eletrodo. O resultado negativo deste experimento levou a conclusão que o estudo morfológico de filmes finos voltamétricos não pode ser realizado por técnicas *ex situ* devido à interferência do tratamento intermediário e deve ser feito preferencialmente por técnicas *in situ*, onde tal tipo de tratamento das amostras é desnecessário.

O peso desta conclusão reside na grande quantidade e na importância tecnológica dos trabalhos que se baseiam em técnicas *ex situ*. Esta conclusão é estendível para outros sistemas que também sejam passíveis de corrosão.

Estudos iniciais da corrosão atmosférica do chumbo sob uma camada de água, por MFA, foram realizados de forma *in situ*. Como estes estudos se dedicaram ao ajuste de alguns dos parâmetros para se realizar medidas morfológicas de superfícies submersas, o que serviria de base para o estudo da morfologia de filmes eletroquímicos finos *in situ*, serão apresentados em um apêndice deste trabalho. Um novo modelo para a recarga de placas negativas, também será apresentado em um apêndice, como contribuição tecnológica deste trabalho.

Palavras chave: Filme de PbSO_4 , Morfologia, análises *ex situ*

ABSTRACT

This thesis was dedicated to the study of the $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ system. More precisely to the study of the superficial morphology of the lead sulfate film, formed voltametrically on the lead substrate.

The review of the related articles showed a lack of consensus regarding the morphology of the PbSO_4 voltametrically formed. It had been also noticed that some aspects of the sample preparation for morphological analysis are apparently ignored, or, at least, not mentioned.

These observations determined the two main objectives of this thesis. First of all, to isolate and study the possible phenomena, inherent to the sample preparation, but that could uncontrollably affect the film electrochemically formed. With that aim, it has been proposed and tested a series of procedures with the intent to clean and smooth the lead surface. These different procedures were judged by their capability of producing smooth surfaces, free of impurities and also for their applicability to electrochemical measurements. It has been found that procedures involving polishing with silica emulsion followed by proper chemical etching can produce clean and flat surfaces, but the result of electrochemical measurements on electrodes submitted to this type of pre procedure present a poor reproducibility. Procedures in which the last stage was polishing with emery paper produced more irregular electrode surfaces, but with great electrochemical reproducibility.

It has been also evaluated the influence of the amount of water used to rinse the electrode after the electrochemical preparation of the film. A variation on the volume of deionized water used for rinse the electrode causes the observed film to change (even though they were produced identically). It has been determined the limits of water volume where that behavior was observed.

The second main objective of this thesis was the actual analysis of the film morphology. Both SEM images of PbSO_4 films prepared in this thesis and AFM images of the same system, but found in different articles, were successfully interpreted using the disrupted film model, which will be presented latter. Quantitative analyses of the films indicate a divergence between the volume of PbSO_4 estimated by the SEM images and the ones calculated using the electric charges measured during the electrochemical preparation of the films. These discrepancies were attributed to the corrosion of the lead substrate by the time of its electric

depolarization at the end of the electrochemical experiment, due to the high H^+ activity. It has been develop a method to decrease the concentration of the H^+ ions after the electrochemical measurement but keeping the electrode polarization. But the apparent incapability to solve this issue lead to the conclusion that *in situ* techniques should be preferred on morphological studies of the thin voltametric films.

Preliminary studies of atmospheric corrosion of lead under a thin layer of water, realized *in situ* with MFA, had been done. These studies intended to adjust some of the MFA parameters, and would be the base to evaluate immersed surfaces, so they will be shown in the item "Appendix". A possible technological application for the $PbSO_4$ film structure determination will be also shown on the "Appendix" item.

Key words: $PbSO_4$ film, Morphology, *ex situ* analysis.

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o aumento da temperatura média global, bem como o aumento no preço do petróleo e derivados, vem delineando a política de diversos países desenvolvidos e também daqueles em desenvolvimento, na questão energética.

Um estudo recente patrocinado pela Organização das Nações Unidas mostrou que o investimento global em energias renováveis em 2007 foi de US\$ 148,4 bilhões, 60% a mais que no ano anterior [1]. Além da geração de energia elétrica via combustíveis fósseis, os veículos automotores também são fonte de preocupação, no tocante às emissões atmosféricas. Os veículos de combustão interna respondem por 33% (nos EUA) do total de emissão de gases de efeito estufa [2] (25%, em média, no mundo).

Das várias soluções possíveis a este problema, os veículos elétricos alimentados por baterias são a opção mais em voga, em países desenvolvidos, pela possibilidade de emissão zero de poluentes.

Também devido a políticas de incentivos e metas, muitos dos entraves do passado para o uso veículos elétricos vêm sendo sistematicamente contornados.

Já existem veículos elétricos com desempenho semelhante aos de combustão interna no que diz respeito a sua potência, graças a avanços na tecnologia automotiva e ao uso de baterias de íons de Li [3]. Outro limitante para a disseminação dos veículos elétricos é a sua baixa autonomia, porém já existem projetos em andamento para criar grandes redes de abastecimento na Austrália e Dinamarca, por exemplo, [4] o que possibilitará as viagens de longas distâncias. Estes projetos são administrados por empresas privadas cujo papel exclusivo é gerar uma integração entre empresas de diferentes setores a fim de tornar economicamente viável o processo de geração e distribuição de energia elétrica para postos automotivos. Eles abrangem também um outro problema que se observa ao aumentar o uso de energias alternativas na matriz energética de um dado país, juntamente com a popularização de veículos elétricos.

A energia gerada de forma intermitente pelas fontes alternativas (eólica, solar, marés) é um problema para ser administrada pelas redes de abastecimento de energia elétrica convencionais. Utilizando-se uma forma de gerenciamento de energia que inclua os veículos elétricos ligados à rede elétrica, funcionando como

sistemas distribuídos de armazenamento de energia, Andersen e colaboradores afirmam ser possível atenuar os picos de produção de energia (das fontes convencionais) e também as flutuações oriundas das fontes renováveis [4]. Este projeto já está em fase de implantação na Dinamarca e em alguns estados dos EUA.

O que foi discutido acima é realidade em alguns países desenvolvidos. No Brasil a situação é diferente, ainda não existem incentivos fiscais para a produção de carros elétricos, sendo este um dos principais empecilhos citados pela Agência Brasileira do Veículo Elétrico (ABVE) para o seu desenvolvimento [5]. Mesmo assim, avanços vêm sendo feitos: O Ministério da Ciência e Tecnologia já deu os primeiros passos para a formação de redes de cooperação para o desenvolvimento de temas relacionados ao veículo elétrico; Itaipu desenvolve pesquisas com veículos elétricos montados pela FIAT, juntamente com um grupo de empresas brasileiras e suíças [6]; uma montadora de veículos chinesa pretende iniciar a produção de uma série de modelos de veículos elétricos em 2010, em uma fábrica que está sendo construída no município de Campo Largo (PR) [7].

Desta forma pode-se ver a importância dos veículos elétricos tanto no cenário nacional quanto no global. Esta importância, muito provavelmente, tenderá a aumentar ainda mais em curto prazo, e isso se traduzirá em investimentos e necessidade de desenvolvimento de tecnologia e recursos humanos.

Junto com os veículos elétricos as baterias que os alimentam também estão recebendo muita atenção de pesquisadores, empresas e governos. Atualmente a maioria dos veículos elétricos produzidos utiliza baterias do tipo Níquel - Hidreto metálico. Nos últimos anos as baterias de Lítio (íons de Lítio, Lítio – polímero) foram objeto de muito estudo e desenvolvimento, pois as suas características de maior capacidade, menor peso e a possibilidade de ser recarregada rapidamente, as apontavam como a escolha definitiva para alimentar os veículos elétricos.

Porém, como apresentado na Conferência de Baterias Automotivas Avançadas (Long Beach, EUA) de 2009 [8], os avanços das baterias de Lítio ficaram aquém do esperado pela indústria automotiva no que diz respeito a segurança, vida útil, reciclabilidade e principalmente preço. Nesse ponto foram mencionadas as baterias chumbo ácidas, que são seguras, facilmente recicláveis e o tipo de acumulador secundário de menor preço no mercado mundial.

A possibilidade de se utilizar baterias chumbo ácidas em veículos elétricos é uma boa notícia para a indústria nacional, haja vista que existe no Brasil um setor

produtivo bem desenvolvido nesta área, o que não é o caso para outras tecnologias, como a níquel – hidreto metálico e as baseadas em lítio.

Porém, para que isso se concretize, algumas características das baterias chumbo ácido devem ser aprimoradas. Basicamente deve-se melhorar a relação capacidade/peso das baterias (densidade de energia), para aumentar a autonomia dos veículos, e também se deve aumentar a sua aceitabilidade de recarga rápida (e que não implique em uma diminuição da sua vida útil).

Quanto à densidade de energia, muitos avanços foram feitos nos últimos anos, por exemplo, já existem num estágio pré comercial, baterias que ao invés de placas com grades de chumbo, usam grades de carbono, o que diminui o peso total da bateria [9], existem as baterias bipolares [10] que mantêm a quantidade de material ativo (material que é descarregado e que efetivamente fornece energia), mas que possuem uma quantidade menor de grades, o que também diminui o seu peso. Existem também trabalhos que indicam avanços ainda maiores a médio e curto prazo, como utilização de aditivos nas placas e no eletrólito [11] e também material ativo nanométrico nas placas positivas [12], sendo que o resultado em ambos os casos seria o aumento da quantidade de energia efetivamente aproveitada do material ativo das placas, o que possibilitaria uma diminuição da sua quantidade total, mantendo a mesma capacidade da bateria.

A outra questão é diminuir o tempo de recarga, para isso dois caminhos vêm sendo seguidos: o primeiro é a mudança da tecnologia atual das baterias, de tal maneira que aceitem recargas mais rápidas [13-15] e também trabalhar em estados parciais de carga [16]. O segundo é o aperfeiçoamento do processo de recarga, ou seja, trabalhar os parâmetros envolvidos no processo para que esta seja realizada de forma mais rápida (uma recarga convencional completa de uma bateria chumbo ácido pode levar até 10 h). Neste caso, é imprescindível que se conheça profundamente os detalhes e mecanismos da recarga de ambas as placas das baterias chumbo ácidas, para que se possa otimizar este processo. Considerando que as reações de recarga das placas são heterogêneas, para se estudar o seu mecanismo, é necessário conhecer a morfologia dos reagentes sólidos.

Ao se realizar a revisão da bibliografia sobre a morfologia do filme de PbSO_4 crescido sobre Pb (que é, simplificada, a placa negativa da bateria) constatou-se que, além de não haver verificações experimentais específicas de alguns dos modelos desenvolvidos para o PbSO_4 formado eletroquimicamente sobre o Pb, a

metodologia utilizada para as análises morfológicas destes filmes de PbSO_4 é falha na maioria dos trabalhos (na execução, ou, pelo menos, na sua descrição). Essas afirmações serão justificadas ao se analisar os trabalhos da literatura no próximo item desta tese.

Por isso, ao longo desta tese, dedicou-se a desenvolver uma metodologia experimental rigorosa e clara para o estudo do filme de PbSO_4 , por análises morfológicas *ex situ*. Como será mostrado no item de Resultados, a corrosão do substrato durante etapas intermediárias de preparação da amostra influencia grandemente a morfologia do filme de PbSO_4 observado em MEV, deformando completamente os filmes crescidos voltametricamente. Fato que é negligenciado em um grande número de trabalhos encontrados na literatura que se dedicam a diferentes estudos na área de baterias (como será demonstrado no item de Revisão Bibliográfica). Esta análise crítica pode ser aplicada a sistemas distintos do $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$, em que a corrosão do metal também é possível.

1.1 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho foi dividido da seguinte forma: no próximo item será apresentada a revisão da bibliografia pertinente ao tema. Como as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microscopia de força atômica (MFA) foram muito utilizadas, os parâmetros mais importantes das mesmas serão descritos de forma breve, apenas para que se tenham condições de analisar as imagens obtidas nos experimentos (que serão mostrados no item 4). Com o mesmo propósito também será apresentada uma breve introdução sobre a teoria por trás das medidas eletroquímicas que foram utilizadas e também sobre o sistema eletrodo/solução.

Em seguida será feita a discussão sobre os trabalhos publicados a respeito da morfologia de filmes de PbSO_4 sobre Pb em ácido sulfúrico propriamente dito.

Muita atenção foi dada à metodologia experimental empregada nos diversos trabalhos analisados. Os trabalhos onde foram realizadas análises morfológicas *in situ*, ou seja, nos casos onde a análise morfológica é feita durante o crescimento eletroquímico do filme, foram analisados a parte. Os resultados apresentados nestes trabalhos foram utilizados para analisar teorias próprias desta tese, e muitas vezes foram feitas observações e interpretações que não estão presentes nos trabalhos originais.

No item seguinte é feita a descrição dos materiais e dos métodos utilizados ao longo dos trabalhos.

Os resultados experimentais serão apresentados no item 4. Neste item, primeiro serão apresentados os resultados que delinearam a metodologia experimental que foi utilizada no estudo morfológico por MEV de filmes voltamétricos de PbSO_4 . Os resultados de diferentes formas de se produzir este tipo de filme e preparar a amostra para a análise por MEV serão apresentados e discutidos.

Em seguida serão resumidas as principais conclusões, frutos dos trabalhos desenvolvidos.

No item seguinte serão apresentados e discutidos os trabalhos futuros, sugeridos para resolver algumas das questões levantadas ao longo desta tese.

Alguns trabalhos preliminares sobre o estudo da corrosão atmosférica do Pb *in situ*, utilizando MFA, também foram realizados e serão apresentados no Apêndice. Optou-se por apresentar estes resultados de MFA fora do corpo principal de resultados da tese, por se tratarem de experimentos preliminares, que dizem respeito principalmente a ajustes nos parâmetros da técnica e também ao tratamento e análise das imagens.

Além de uma contribuição científica, se espera também fazer uma contribuição tecnológica, assim, desenvolveu-se paralelamente um modelo para redução do filme de PbSO_4 baseado na dissolução e difusão dos íons Pb^{2+} (ou seja, do processo de recarga da placa negativa) que, depois de validado, poderá ser utilizado para otimizar os parâmetros para recargas rápidas. Esta modelagem matemática também será apresentada no Apêndice.

Finalmente são apresentados os trabalhos que serviram de referência para esta tese.

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

Como neste trabalho se utiliza e analisa imagens geradas por MEV e MFA, será apresentada inicialmente uma breve descrição destas técnicas.

Seguindo a mesma lógica, serão apresentados os conceitos básicos das técnicas eletroquímicas utilizadas nesta tese.

Maior ênfase será dada aos trabalhos referentes aos modelos teóricos e observações morfológicas dos filmes de PbSO_4 . Como foi dito na introdução, os trabalhos que se dedicaram a análises morfológicas foram separados em dois sub itens, o primeiro para técnicas *ex situ*, e o segundo para as técnicas *in situ*.

2.1 TÉCNICAS PARA ANÁLISES MORFOLÓGICAS DE SUPERFÍCIES

2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os detalhes operacionais e do equipamento não serão abordados por questão de simplicidade, mas podem ser encontrados em outros livros específicos [17, 18].

O princípio desta técnica é sondar regiões diminutas da superfície de amostras sólidas utilizando um feixe de elétrons, e gerar uma imagem ampliada da mesma.

O feixe é gerado por emissão termiônica [18] de elétrons de um filamento de tungstênio, que são acelerados a uma energia controlada, são condensados em lentes eletromagnéticas de tal maneira que o feixe atinja a amostra com um diâmetro da ordem de nanômetros [18].

Ao interagirem com a amostra, os elétrons do feixe incidente podem causar uma série de efeitos diferentes. Podem sofrer choques elásticos com os átomos da amostra e serem refletidos, gerando o chamado feixe de elétrons retro espalhados (*backscattered electrons*). Os elétrons incidentes podem também penetrar na amostra, sofrerem uma série de choques, e emergirem com uma energia consideravelmente inferior, podem ainda arrancar elétrons dos átomos da amostra, que emergirão da mesma também com uma baixa energia (se comparada com a do feixe incidente). Estes elétrons emitidos com baixa energia são os chamados

elétrons secundários (*secondary electrons*).

Existem outros efeitos causados pela interação do feixe incidente de elétrons e os átomos da amostra, como por exemplo, a emissão de elétrons Auger, de fótons de baixa energia (catodoluminescência) e raios X. A emissão de raios X pelos átomos da amostra fornece informações da composição química da mesma, mas deve-se levar em conta que os raios X são emitidos a partir de um volume relativamente grande da amostra, cerca de $1\ \mu\text{m}^3$, que muitas vezes é maior que os detalhes morfológicos que se estuda [18].

Mas para a geração de imagens morfológicas, o fenômeno mais importante é a geração dos elétrons secundários e dos retroespalhados [18], e ocorre da seguinte maneira:

O feixe incide na amostra em um ponto, gera os elétrons secundários e retroespalhados que são coletados em detectores apropriados. O feixe incidente é deslocado sobre a superfície da amostra em sincronia com o deslocamento do sinal recebido no detector. A relação entre a área percorrida pelo feixe incidente na amostra e a área do detector é que gera a magnificação observada. A imagem gerada é então um mapa de distribuição de intensidade do sinal sendo emitido da área varrida na amostra. O brilho de cada ponto na imagem é proporcional à quantidade de elétrons que atingem o detector.

Devido à baixa energia dos elétrons secundários, somente aqueles gerados em uma fina camada superficial da amostra conseguem deixar a mesma. A quantidade emitida depende da inclinação da superfície da amostra em cada ponto de interação com o feixe incidente. Kanter mostrou que o coeficiente de elétrons secundários emitidos (δ - que é a razão entre a corrente de elétrons secundários e a do feixe incidente) aumenta de forma diretamente proporcional à secante do ângulo de inclinação da superfície (para valores de aceleração do feixe usuais) [19].

$$\delta = \delta_0 \sec(\theta)$$

Onde θ é a inclinação da superfície da amostra e δ_0 é o coeficiente de elétrons secundários para $\theta = 0$, como o ilustrado na Figura 1.

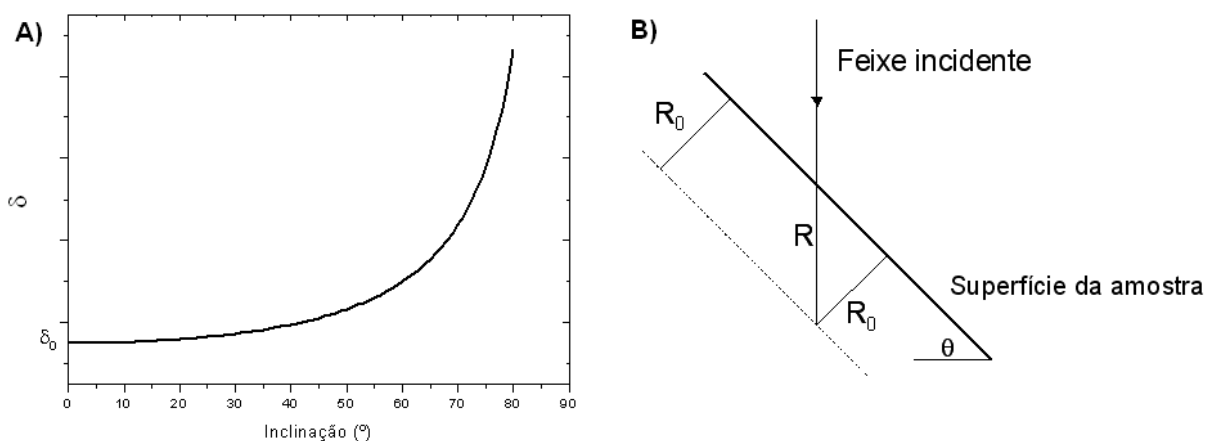


Figura 1 –A) Comportamento do coeficiente de emissão de elétrons δ como uma função da inclinação da superfície da amostra. B) Representação esquemática da razão deste comportamento.

Na Figura 1A é mostrado o gráfico da relação entre a quantidade de elétrons secundários gerados, em função da inclinação da amostra. Este comportamento pode ser entendido com um argumento simples, ilustrado na Figura 1B. Supondo-se que todos os elétrons secundários gerados até uma profundidade R_0 da amostra consigam escapar e também que a superfície da amostra seja inclinada em um ângulo θ , o caminho R que o feixe incidente percorre dentro da região delimitada por R_0 aumenta (e logo a quantidade de elétrons secundários gerados) em um fator $\sec(\theta)$. A conclusão mais importante que se pode tirar desta discussão é que, desde que o detector esteja polarizado positivamente, as regiões de uma amostra mais inclinadas parecerão mais claras na imagem de MEV formada.

A forma peculiar de captura dos elétrons secundários determina algumas das características da imagem formada. Após deixarem a amostra os elétrons atingem um cintilador, que emite luz, que é utilizada para gerar a informação digital de intensidade de elétrons emitidos num dado ponto. Ao redor deste cintilador existe uma grade que é mantida polarizada positivamente, o que modifica a trajetória dos elétrons que deixam a amostra, atraindo-os para o detector. Desta maneira mesmo os elétrons secundários que tenham sido emitidos em direções distintas, acabam atingindo o detector, como pode ser visto, esquematicamente, na Figura 2 (o mesmo não é válido para os elétrons retroespalhados devido a sua maior energia).

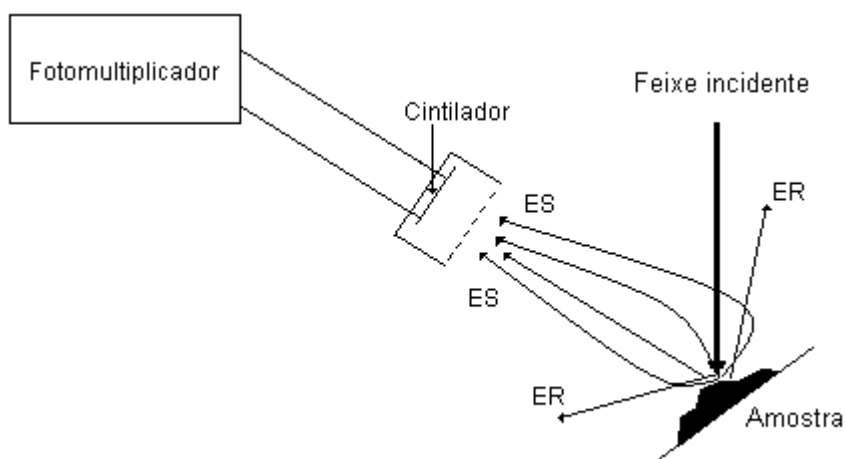


Figura 2 - Representação esquemática de um detector de elétrons secundários, mostrando os caminhos dos elétrons secundários (ES) e dos elétrons retroespalhados (RE) da amostra.

Dessa forma detectam-se os elétrons com diferentes orientações, para formar a imagem de um dado ponto. Essa propriedade torna possível uma analogia entre a imagem topográfica de MEV e imagens formadas por luz difusa, vistas a olho nu. Na Figura 3, é mostrada uma mesma superfície em duas situações: iluminada por luz difusa (como por exemplo, a luz solar espalhada na atmosfera) e detectada por um observador (olho humano). E na outra imagem da Figura 3 mesma superfície, atingida por um feixe de elétrons (fonte bem orientada) da qual esta se faz uma imagem com elétrons secundários (oriundos de trajetórias difusas).

O olho humano só vai detectar os fótons de um dado ponto da amostra que tenham certa trajetória, determinada pela inclinação da superfície desta e pela direção do fóton incidente. Mas como se supôs que a amostra é iluminada por luz difusa, cada ponto da mesma é atingido por elétrons em todas as trajetórias possíveis. E o caso das imagens de MEV com elétrons secundários é semelhante, com a diferença de que os papéis de detector e fonte dos fótons (elétrons) foi trocado. Os elétrons atingem a amostra em trajetórias bem definidas, análogo ao olho humano, e o detector capta elétrons que emergiram da amostra com diferentes orientações, análogo à iluminação com luz espalhada.

Por esse motivo as imagens de MEV geradas com elétrons secundários são parecidas com as imagens de objetos sólidos observados por luz refletida, que se está acostumado a ver, e são interpretadas de forma direta.

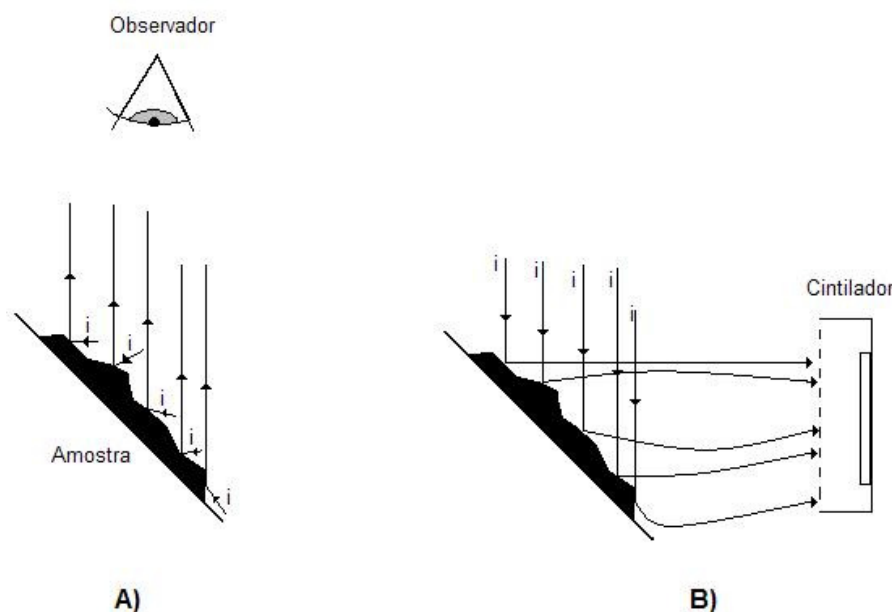


Figura 3 - Analogia entre imagem sólida observada pelo olho humano e imagem formada com elétrons retroespalhados. A) iluminação difusa refletida e captada por um observador e B) feixe de elétrons secundários atraídos para o cintilador [19].

Uma fração dos elétrons retroespalhados gerados também colabora para a formação da imagem morfológica ao atingir o detector de elétrons secundários, mas os retroespalhados são mais sensíveis ao peso atômico dos componentes da amostra do que à sua morfologia [19].

2.1.2 Microscopia de Força Atômica

O princípio de operação do microscópio de força atômica é aproximar uma ponta de prova bastante aguda (com diâmetro da ordem de alguns nanômetros) a superfície que se deseja estudar, até que uma interação entre as partes seja perceptível. A ponta de prova se encontra na extremidade de um cantilever, que varre a superfície da amostra, e usa a interação ponta-amostra para mapear a superfície da mesma. Esta interação entre a sonda e a amostra depende da distância entre elas, sendo que para grandes distâncias ($> 1 \mu\text{m}$), praticamente não se nota nenhum tipo de força, mas à medida que essa distância diminui ($< 50 \text{ nm}$) uma força de atração (van der Waals) passa a existir entre elas. A força entre as partes aumenta com a diminuição da distância, até que a mesma seja da ordem do

espaçamento interatômico (0,5 nm), situação a partir da qual a repulsão entre as nuvens eletrônicas dos átomos passa a ser predominante [20].

Existem diferentes métodos de operação do MFA, baseados nos possíveis casos de interação ponta-amostra. No modo contato é mantida uma tensão mecânica constante no cantilever, que pode ser positiva ou negativa, dependendo se a interação ponta/amostra é repulsiva ou atrativa. E no modo dinâmico o cantilever é submetido a uma vibração controlada numa frequência próxima a de ressonância. A interação com a amostra faz variar a amplitude do movimento e também gera uma defasagem em relação à perturbação aplicada ao cantilever, sendo estes parâmetros utilizados para gerar a imagem [20]. O modo contato é o mais utilizado no estudo de superfícies metálicas imersas com eletroquímica *in situ* [21-26], por isso seus detalhes serão estudados de forma mais detalhada, juntamente com uma breve descrição dos componentes básicos do MFA, usando para isso o esquema mostrado na Figura 4.

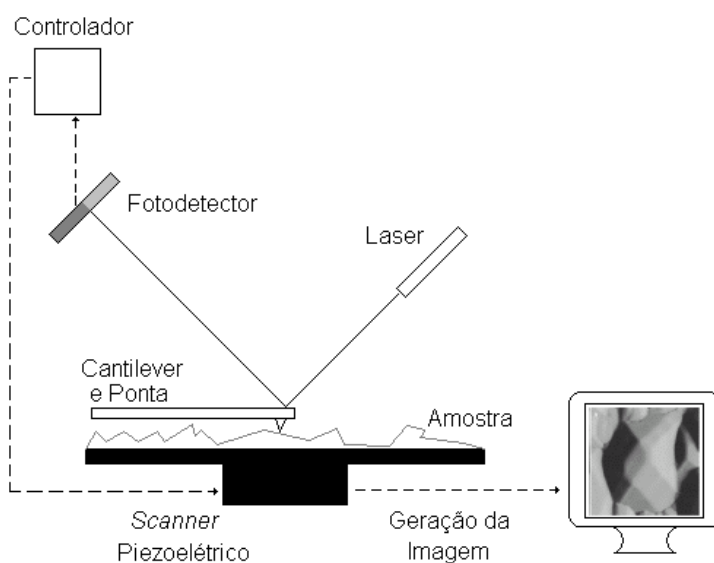


Figura 4 - Representação esquemática dos componentes básicos de um MFA.

O cantiléver com a ponta varre a superfície da amostra, sendo que seu o deslocamento vertical é acompanhado pela posição de um laser, refletido pelo mesmo, e percebido em um fotodetector, como pode ser visto na Figura 4. No modo contato, a deflexão vertical do cantiléver é mantida constante da seguinte forma [27]: pelo deslocamento vertical do cantiléver, medido no fotodetector e pela sua constante elástica, o controlador calcula a deflexão do cantiléver. O controlador

envia um sinal para a base da amostra, que são cerâmicas piezoelétricas, de tal maneira a manter constante o valor da deflexão do cantiléver. O sinal de tensão enviado pelo controlador é proporcional à deflexão e também ao deslocamento vertical da amostra, e é utilizado para gerar a imagem topográfica do MFA em modo contato [28].

Os principais parâmetros que podem ser variados nesta técnica são; o Ponto de Operação, que é uma medida da intensidade da pressão que a ponta exerce na amostra. Aumentando-se este valor é possível diminuir a possibilidade de ruído na medida, mas corre-se o risco de deformar a amostra e/ou quebrar a ponta da sonda. Também se podem variar os ganhos proporcional e integral do controlador. Quanto maior o ganho (proporcional e/ou integral), em qualquer tipo de controlador elétrico mais rapidamente é reestabelecido *set point* do sistema (neste caso, a deflexão do cantilever), porém ganhos proporcionais muito elevados podem causar oscilação no sistema [28].

Esse processo de geração de imagem a partir do sinal do controlador leva um certo tempo, o que pode comprometer medidas topográficas de sistemas eletroquímicos *in situ*, por serem sistemas dinâmicos. Mas os equipamentos modernos permitem que se aumente a velocidade de geração de imagens com ajustes via *software* de controle.

2.2 PROCESSOS EM ELETRODOS E A TÉCNICA VOLTAMÉTRICA

Neste item será feita, de forma bem simplificada, uma introdução sobre os processos que ocorrem na interface de eletrodos imersos em soluções, isso para que se possam entender os resultados das medidas eletroquímicas realizadas e relacioná-los com as mudanças químicas e morfológicas nos sistemas estudados. Informações sobre processos em eletrodos podem ser encontradas em outras fontes, desde livros bem conhecidos e acessíveis, utilizados em cursos de graduação [29, 30], a livros mais apropriados para se aprofundar no assunto [31] e inclusive livros mais práticos, com descrições detalhadas sobre as técnicas experimentais utilizadas em experimentos eletroquímicos [32]

Na grande maioria das vezes o sistema de interesse é composto de um eletrodo, onde a transferência de cargas é feita por elétrons e um eletrólito, onde as cargas elétricas são transportadas por íons.

Medidas eletroquímicas, de um modo geral, são feitas da mesma forma que quaisquer outros experimentos físico-químicos; perturba-se um dado sistema físico, e se acompanha a resposta do mesmo. As variáveis utilizadas para serem perturbadas/medidas são basicamente o potencial elétrico do eletrodo e a corrente que circula pelo mesmo (e através de um circuito externo).

Na verdade, devido à impraticabilidade de se medir o potencial elétrico absoluto do eletrodo [33, 34], utiliza-se um segundo eletrodo (chamado eletrodo de referência), contra o qual se mede efetivamente o potencial do primeiro. A composição química do eletrodo de referência deve ser constante e estável, para que modificações no potencial possam ser atribuídas a fenômenos presentes no primeiro eletrodo.

O potencial do eletrodo está relacionado ao nível de energia dos elétrons no mesmo. Variando-se o potencial de um eletrodo, os elétrons na sua superfície podem atingir níveis de energia tais que possam interagir com as espécies em solução, como pode ser visualizado na Figura 5.

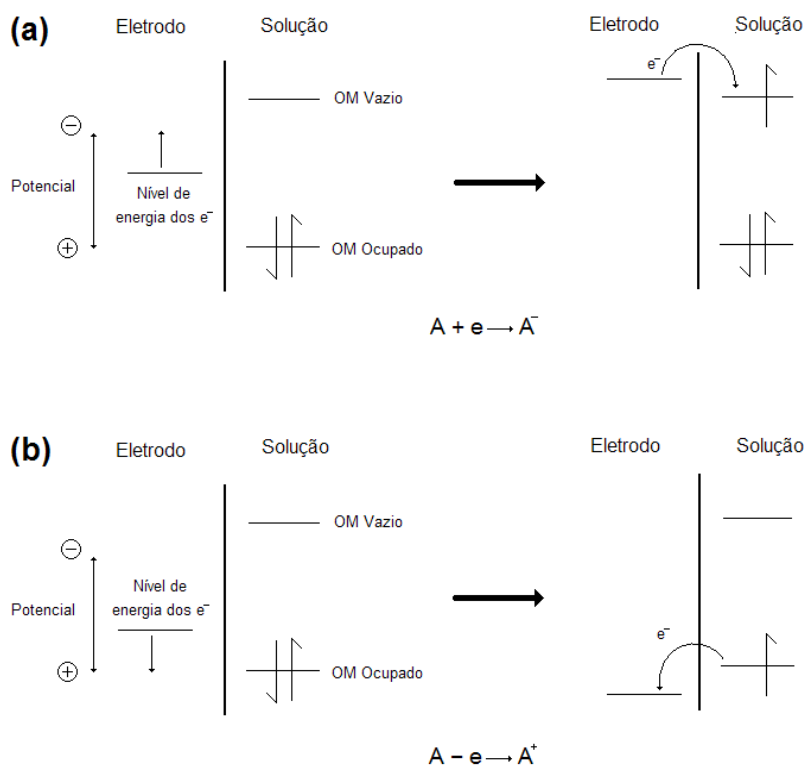


Figura 5 - Variação do nível de energia dos elétrons de um metal em solução, de tal maneira a: **(a)** Reduzir uma espécie “A” em solução ou; **(b)** oxidar uma espécie “A” em solução. Os orbitais moleculares (OM) da espécie “A” mostram seu orbital de maior energia ocupado e também o de menor energia vazio. Imagem adaptada de [32].

Pode-se aumentar a energia dos elétrons de um metal que se encontra imerso numa solução, por meio de uma fonte elétrica externa de tal maneira que seus elétrons atinjam energia suficiente para ocupar o orbital molecular de menor energia de uma dada espécie em solução, reduzindo-a, como pode ser visto na imagem (a) da Figura 5. Na imagem (b), ocorre o processo inverso, o que leva à oxidação de uma dada espécie em solução. Medindo-se a corrente elétrica que circula pelo eletrodo, é possível verificar e quantificar as reações eletroquímicas que ocorrem, a princípio, pela lei de Faraday [29].

Ambas as reações (catódica e anódica) podem ocorrer simultaneamente em um sistema eletroquímico, a taxa de cada uma depende do potencial do eletrodo e a corrente líquida medida é a soma de ambas as contribuições. A Figura 6 ilustra o caso mais simples, onde a taxa de uma dada reação depende somente do potencial aplicado (na prática pode haver limitação por transporte de massa, geração de produtos insolúveis e outros detalhes que modificam o comportamento mostrado na Figura 6).

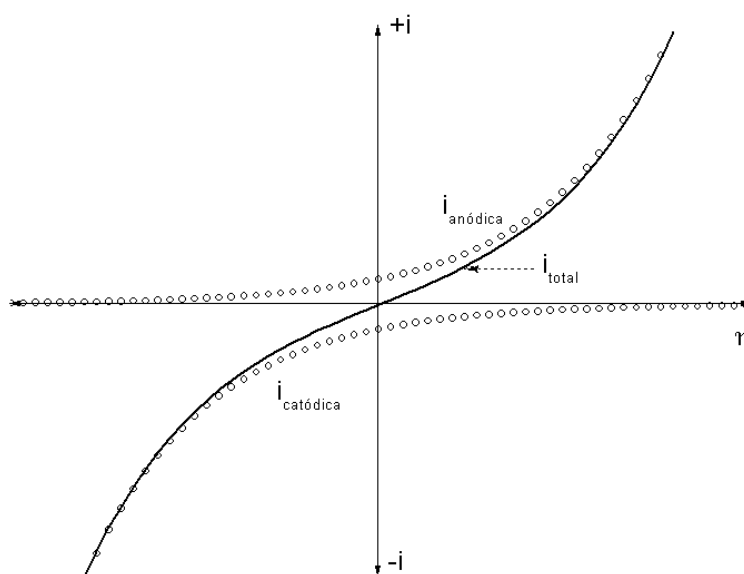


Figura 6 - Dependência da corrente elétrica com o sobre potencial (η) para um dado sistema eletroquímico, separando-se a contribuição de ambas as reações, catódica e anódica.

Na Figura 6 se vê que em um dado valor de potencial se tem a soma de ambos os sentidos da reação, sendo que quanto mais negativo o potencial, maior o peso da reação catódica, e quanto mais positivo, maior a relevância do sentido anódico (lembrando que o termo “positiva” para se referir à corrente anódica é

somente convenção). No caso onde o módulo de ambas as correntes são iguais, tem-se que a corrente líquida é igual a zero e o potencial em que isso ocorre é o potencial de corrente zero (E_0). A curva de corrente, no gráfico da Figura 6, foi transladada no eixo de potencial, de tal forma que a origem coincidisse com E_0 , logo, este eixo é na verdade o sobrepotencial da reação, definido por ($\eta = E - E_0$), por convenção tem-se que um sobrepotencial (e corrente) positivo é chamado anódico, e o contrário, catódico.

As medidas eletroquímicas são comumente realizadas utilizando equipamentos chamados potenciostatos, que se caracterizam, basicamente, por trabalharem com três eletrodos. Um eletrodo de trabalho, sobre o qual se deseja extrair informações do sistema eletroquímico propriamente dito, um eletrodo de referência, que é contra o qual se mede (ou controla) o potencial do eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, também chamado contra eletrodo, utilizado para completar o circuito elétrico. Desta forma se pode fixar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e de referência, e medir a corrente elétrica que circula entre o eletrodo de trabalho e o contra. Ou aplicar uma corrente determinada entre o contra eletrodo e o de trabalho e acompanhar a variação de potencial deste em relação ao de referência.

Diversos experimentos eletroquímicos são possíveis combinando as variações descritas no parágrafo anterior [32]. Um é de especial interesse, pois foi amplamente utilizado no desenvolvimento desta tese, e é a técnica voltamétrica.

Nas voltametrias, o potencial do eletrodo é variado de forma constante e controlada através de uma faixa determinada e a corrente elétrica circulante é registrada.

O resultado de um experimento voltamétrico em um sistema real é apresentado na Figura 7 e será utilizado para descrever as características básicas da medida.

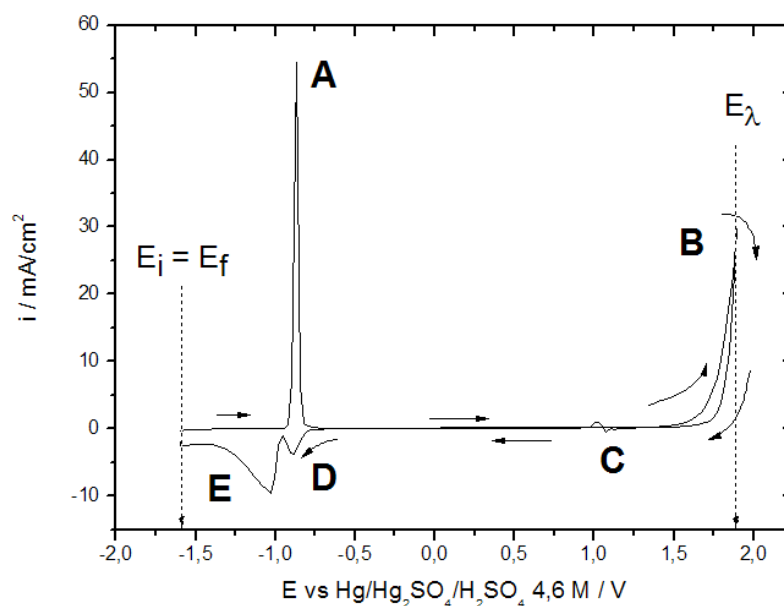


Figura 7 - Curva de corrente contra potencial (voltamograma), resultado de um experimento voltamétrico sobre o sistema Pb/H₂SO₄. Experimento com os seguintes parâmetros: $E_i = E_f = -1,6$ V, $E_\lambda = 1,8$ V e $v = 20$ mV/s. Os símbolos estão definidos no texto a seguir.

Nesta experiência um eletrodo de chumbo é imerso numa solução de ácido sulfúrico e levado ao potencial inicial (E_i , indicado no lado esquerdo do gráfico mostrado na Figura 7) do experimento. No potencial inicial, no caso do exemplo acima, ocorre a redução de íons Pb^{2+} que eventualmente possam existir na superfície do eletrodo (na forma de óxidos ou sulfatos). A seguir o potencial avança a uma taxa constante ($v = 20$ mV/s) na direção de valores mais positivos. Em um dado valor a corrente líquida medida passa a ser positiva, passando por um pico, indicado pela letra “A” na Figura 7, e que, no exemplo acima, indica a formação do $PbSO_4$. A corrente aumenta, pelo aumento do sobrepotencial, passa por um máximo e em seguida diminui, indicando que o eletrodo está no seu estado passivo. Este fenômeno de passivação pode ter causas diferentes para sistemas diversos; pode ser causado pela coalescência de núcleos do agente passivante, gerando um filme contínuo; pode ser causado pelo aumento da resistividade do filme, devido a sua desidratação, recristalização ou modificações na estequiometria. Estas modificações no filme podem também causar um aumento na resistência das interfaces. Ou ainda, pela maior taxa de recombinação dos defeitos pontuais no interior do filme se comparados às taxas de formação de defeitos. Os defeitos pontuais catiônicos são gerados na interface filme/eletrólito e aniônicos na interface metal/filme, estes

defeitos migram/difundem e se recombinaem, aumentando a resistividade do filme.

Esta foi uma explicação simplificada de alguns fenômenos relacionados à passivação de metais, mais detalhes podem ser encontrados em outros trabalhos [31, 35].

Após o pico A, há uma região passiva onde se observa apenas uma corrente de corrosão [31].

Com o aumento do potencial transformações ocorrem no filme de PbSO_4 formado. O aumento da corrente, indicado pela letra “B”, no extremo positivo do gráfico, mostra que a energia dos elétrons no metal é tal que a oxidação da água ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$) é possível, e começa a ocorrer juntamente com a reação de formação do PbO_2 . No extremo superior, indicado por E_λ , o sentido da varredura de potencial se inverte (passa a ser a varredura catódica). O pico negativo “C” mostra a redução do PbO_2 a PbSO_4 e os picos “D” e “E” indicam a redução do PbO e do PbSO_4 a chumbo metálico, respectivamente. Na região do pico catódico “C” há um pequeno pico anódico, correspondente ao chamado de “pico de incursão anódica”, que é atribuído à oxidação do chumbo exposto e o motivo para a sua ocorrência será discutido no item de revisão bibliográfica, na pg 22 deste trabalho. Continuando a varredura no sentido catódico se observa a reação de evolução de H_2 , pela redução dos íons H^+ . A velocidade de varredura de potencial é simbolizada pela letra grega “v”.

Não foram apresentadas evidências sobre as espécies químicas no sistema utilizado para explicar a Figura 7, nem tampouco detalhes sobre o mecanismo das reações, mas ambos os assuntos podem ser encontrados em trabalhos da literatura [36, 37].

2.3 ESTRUTURA DO FILME DE PbSO_4 CRESCIDO SOBRE Pb EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Vários trabalhos cujo objetivo é estudar o mecanismo da reação de oxidação do Pb a PbSO_4 , em diferentes condições experimentais, lançam mão de modelos estruturais para o filme formado, para poder explicar os resultados de seus experimentos eletroquímicos, mas sem realizar medidas morfológicas. Alguns destes trabalhos serão brevemente analisados (procurando não negligenciar os aspectos importantes) com ênfase nos modelos estruturais sugeridos, sendo que o intuito

principal é o de mostrar a evolução nos modelos.

Os trabalhos contendo os resultados de análises morfológicas propriamente ditas serão apresentados num subitem separado, para que se possa explorar e discutir de forma mais aprofundada os seus resultados obtidos e também os métodos utilizados pelos diferentes autores para a preparação das suas amostras.

2.3.1 Mecanismo de formação do filme e modelos estruturais

Na literatura se encontram diferentes pontos de vista sobre o mecanismo de formação do PbSO_4 sobre o chumbo em solução de ácido sulfúrico. Alguns autores sustentam que ela ocorre por mecanismo de dissolução precipitação [38-40], ou seja, o metal se oxida, dissolve na solução, reage com um ânion (SO_4^{2-} , no caso do chumbo em ácido sulfúrico) e na própria solução forma uma nova fase que precipita sobre a superfície do eletrodo (PbSO_4 , no caso do chumbo em ácido sulfúrico) [41].

Arvia e colaboradores [38] usaram essa teoria para explicar os resultados obtidos ao realizarem experimentos em eletrodos rotatórios de chumbo tipo disco – anel. Neste tipo de experimento dois eletrodos de trabalho são utilizados simultaneamente em uma célula eletroquímica, um deles em forma de disco e o outro em forma de anel, circunscrito ao primeiro. Eles são isolados eletricamente e introduzidos na solução simultaneamente. No trabalho de Arvia e colaboradores, foram realizadas voltametrias cíclicas no eletrodo central (disco de chumbo), numa solução de PbSO_4 , na região de potencial do sistema Pb/PbSO_4 . O outro eletrodo de trabalho, (um anel de chumbo), foi mantido polarizado em uma região de potencial em que ocorre a redução dos íons Pb^{2+} . Quando se inicia a formação do PbSO_4 no disco central, é detectada uma corrente catódica no anel de chumbo periférico. Segundo os autores a detecção desta corrente catódica indica que a formação do PbSO_4 , que ocorre no disco, passa pela dissolução do Pb do eletrodo a íons Pb^{2+} , que são, em parte, reduzidos no anel.

Cabe salientar que neste trabalho a corrente detectada no anel é de 3 ordens de grandeza inferior ao da corrente no disco. Para o caso de eletrodos rotatórios tipo disco anel, existe um parâmetro que relaciona a corrente do disco com a do anel, chamado de eficiência de coleta (*collection efficiency*), que depende da geometria do eletrodo e considera a hipótese que todo o íon que chega ao anel é reduzido [32]. Para as dimensões do eletrodo utilizado no trabalho citado, a eficiência de coleta é

de 0,2, ou seja, se deveria esperar que 20% da corrente medida no disco (PbSO_4 gerado) fosse detectada no anel. Mas este valor é de duas ordens de grandeza inferior ao previsto pela teoria dos eletrodos rotatórios, o que é um argumento contra a teoria de dissolução do Pb^{2+} e precipitação do PbSO_4 .

Também utilizando eletrodos tipo disco-anel, Archdale e colaboradores usam o modelo de dissolução precipitação para explicar os resultados de seus experimentos de voltametrias cíclicas de chumbo em ácido sulfúrico, em diferentes faixas de potencial [39]. Neste trabalho, porém, os autores encontraram evidências de que a formação do filme de PbSO_4 pode se dar via nucleação instantânea e crescimento (mecanismo via estado sólido, que será descrito posteriormente), dependendo do tipo de tratamento prévio da superfície do eletrodo, no caso o polimento com pasta de alumina.

Resultados de outros trabalhos, no entanto, sugerem que a reação de formação do PbSO_4 não passa pela solução ocorrendo diretamente sobre o metal através de mecanismos de estado sólido. São vários os tipos de modelos reação de estado sólido propostos na literatura [35, 42-44].

Analizando voltametrias cíclicas, também de chumbo em ácido sulfúrico, Avaca e colaboradores [45] defendem que a formação do filme de PbSO_4 se dá por nucleação e crescimento, ou seja, os núcleos de PbSO_4 se formam na superfície do eletrodo (e não na solução), crescem lateralmente até recobrir a sua superfície e então passam a crescer somente na espessura. Os autores basearam suas conclusões em resultados de voltametrias, que foram realizadas da seguinte forma; iniciando-se a voltametria numa condição tal que a superfície do eletrodo estivesse livre de qualquer filme, o potencial do eletrodo foi varrido no sentido anódico até o início do pico de formação do PbSO_4 , neste ponto a direção da varredura foi invertida (ou seja, o potencial passou a avançar no sentido catódico). Os autores observaram que a curva de corrente após a inversão apresentou valores maiores que na ida, na região do pico, como exemplificado na Figura 8.

O comportamento observado na curva cheia da Figura 8 indica a existência de nucleação e crescimento de uma nova fase, conforme previsto teoricamente por Fletcher e colaboradores [46]. Correntes maiores para mesmos valores de potencial indicam um aumento de área, devido ao aumento do número de núcleos de reação.

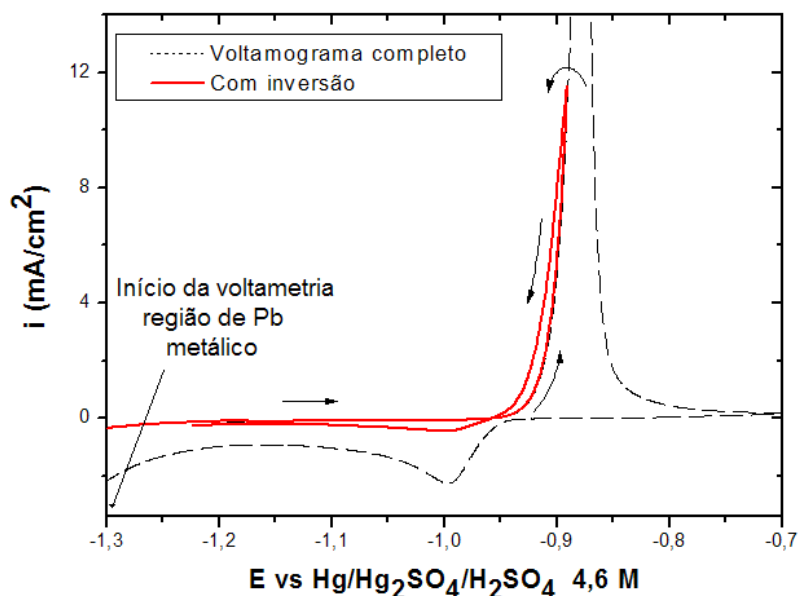


Figura 8 - Exemplo de voltamograma de Pb em H_2SO_4 . A curva tracejada é a de um voltamograma com o pico completo de formação do PbSO_4 , e a curva cheia é a de um experimento cuja direção de varredura foi invertida antes do máximo de corrente anódica.

Vilche e Varela [47], propuseram um modelo que levou em consideração ambos os mecanismos. Para valores baixos de sobre potencial, a formação do PbSO_4 sobre chumbo em ácido sulfúrico é controlada pela dissolução dos íons Pb^{2+} , e para sobrepotenciais mais elevados, a nucleação e crescimento superficial em duas dimensões (mecanismo de estado sólido) é mais relevante. Mas para conseguir ajustar o comportamento previsto pela sua teoria aos dados obtidos experimentalmente para experimentos potencioestáticos, os autores acrescentaram mais um componente ao seu modelo. A dissolução de íons Pb^{2+} através de uma camada inferior permeável de PbSO_4 . E sobre esta camada inicial deve se formar outra posterior, de PbSO_4 mais resistivo e que passiva o eletrodo. O modelo pode ser entendido claramente com o auxílio da Figura 9.

É possível ver no modelo os três componentes sugeridos para a corrente de formação do filme de PbSO_4 , “ j_g ” que é a de nucleação e crescimento por estado sólido, “ j_d ” que é a de dissolução do chumbo pelas regiões descobertas de substrato e “ j_r ” que é a de dissolução do chumbo através do filme de PbSO_4 . Fica claro também que os autores consideram um filme duplo de PbSO_4 , um inferior, aderido ao substrato e um superior poroso.

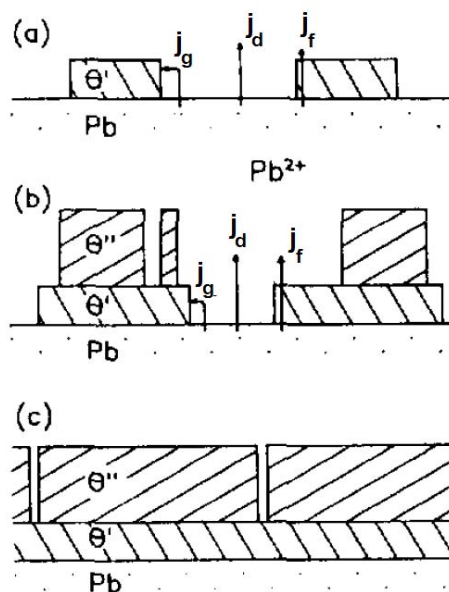


Figura 9 - Modelo sugerido por Vilche e Varela para formação do filme de PbSO_4 sobre Pb em ácido sulfúrico em experimentos potenciostáticos [47]. (a) Início da formação do filme, presença apenas a camada inferior porosa de PbSO_4 . (b) Avanço na formação do filme, aparecimento de outra camada de PbSO_4 , sobre aquela aderida ao eletrodo. (c) Passivação do eletrodo pela camada superior mais resistiva.

Nota-se com isso uma mudança de modelos simples de formação de núcleos ou formação direta, a modelos mais complexos (de filme composto), cuja evolução será apresentada no item seguinte.

2.3.2 Modelo estrutural de filme rompido (disrupted film)

Como mencionado anteriormente, Vilche e Varela utilizaram um modelo de filme composto de PbSO_4 para explicar os resultados de seus trabalhos com degraus potenciostáticos [47]. O filme no seu modelo se dividia em uma parte inferior, aderida ao eletrodo, que permitia a passagem de íons (Pb^{2+}) e outra formada por cristais mais resistivos, que se depositavam sobre o filme aderido e que efetivamente reduzem a corrente medida. Pelas interpretações dadas pelos autores dos resultados obtidos, o filme inferior, em contato com o substrato, recobria a superfície do eletrodo mais rapidamente.

Garche utilizou um modelo semelhante para explicar a perda de massa, devido à corrosão, de hastes de chumbo de placas positivas de baterias chumbo ácido [48]. Devido à descontinuidade na perda de massa das hastes observada em

experimentos galvanostáticos, Garche sugeriu que o filme de PbO_2 formado sobre a haste se rompia repetidamente à medida que crescia. O fenômeno foi explicado da seguinte forma: o filme cresce inicialmente contínuo e compacto, mas, devido à diferença de volume molar entre o chumbo da haste e o PbO_2 , este filme está sujeito a um estresse mecânico. Após uma espessura crítica esse estresse deve ser suficiente para romper parcialmente o filme de PbO_2 , originando uma estrutura com um filme aderido à superfície do chumbo e outro particulado (rompido) sobre o primeiro. Interrompendo a polarização, Garche afirmou que não haveria forças eletrostáticas para compensar o estresse mecânico e, neste caso, todo o filme formado se rompe. Os filmes estudados por Garche foram formados galvanostaticamente com 6 mA/cm^2 por 100 h, muito mais espessos, portanto que aqueles estudados por Vilche.

Outros autores também utilizaram a mesma interpretação para explicar os resultados obtidos em voltametrias cíclicas de eletrodos de chumbo em ácido sulfúrico em uma faixa de potencial que compreende desde a geração de H_2 até a formação do O_2 . A. Czerwinski e colaboradores [49], submeteram eletrodos de chumbo em ácido sulfúrico a voltametrias cíclicas entre dos potenciais $E_{-\lambda} = -1,8 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = 1,8 \text{ V}$ (medidos contra eletrodo de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat). Na região de potencial próxima de $1,8 \text{ V}$ há a evolução de O_2 e também a transformação do filme que recobre o eletrodo em PbO_2 . No início da varredura catódica, após a região de potencial de evolução de oxigênio e formação do PbO_2 , os autores verificaram presença de um pico anódico (o chamado “pico de incursão anódica”) num potencial de aproximadamente $0,9 \text{ V}$. A interpretação dada foi a de que o filme de PbO_2 se rompe, expondo o metal do substrato, e este é então oxidado novamente a PbO_2 . A explicação dada por Garche também poderia ser aplicada aos resultados encontrados por A. Czerwinski e colaboradores.

D’Alkaine e colaboradores, em uma série de trabalhos [50 - 52] aprofundaram a idéia de filmes anódicos que se rompem devido a um desbalanceamento de forças internas. Os autores apresentam evidências, tanto galvanostáticas quanto voltamétrica, da dirupção de filmes para o caso dos sistemas Pb/PbSO_4 e Zn/ZnO [52]. O modelo de filme proposto foi o mesmo, um filme anódico, com volume molar maior que o metal base, se forma sobre o mesmo, sujeito a estresse mecânico, compensado pela força eletrostática gerada pela diferença de potencial no filme. Ao se despolarizar ou inverter a polarização do sistema (passar da varredura anódica

para a catódica, no caso das voltametrias, ou mudar a corrente de oxidação para a de redução no caso das galvanostáticas) o filme se rompe parcialmente, gerando duas regiões, um filme contínuo aderido ao metal e outro formado por partículas isoladas sobre o primeiro.

Ao realizar voltametrias cíclicas de formação e redução de PbSO_4 sobre Pb em H_2SO_4 , os autores verificaram que filmes formados de forma idêntica (com a mesma velocidade de varredura anódica e mesmos valores de carga), apresentam distintos valores de carga de redução, se variada a velocidade de varredura catódica. Para velocidade de varredura catódica inferiores à velocidade de varredura anódica praticamente todo o filme formado é reduzido, à medida que se aumenta a velocidade de varredura catódica, se diminui a quantidade de filme que se consegue reduzir, porém essa tendência cessa ao se chegar a valores de velocidade de varredura catódicas muito altos, ou seja, a partir de uma determinada velocidade, a quantidade de filme reduzido é sempre a mesma. Os autores interpretaram este fenômeno da seguinte forma: após o crescimento do filme, se a taxa de varredura é igual ou menor que a de redução, não há o rompimento do filme, e por isso todo ele é reduzido. Com o aumento na velocidade de varredura catódica, ocorre o rompimento parcial do filme, gerando um filme contínuo aderido ao eletrodo, e outro rompido, sobre o primeiro. O filme aderido é totalmente reduzido na varredura catódica (por migração dos íons no estado sólido), mas o filme disrupto não, pois a sua redução ocorre pela dissolução e difusão dos íons Pb^{2+} , o que é um processo relativamente lento. Quanto maior a velocidade de varredura catódica, maior a quantidade de filme que se rompe, logo, menor a quantidade de carga catódica observada. Essa tendência deixa de ser observada para velocidades muito altas, indicando que existe uma quantidade mínima de PbSO_4 que permanece contínua e aderida ao chumbo.

Para o caso do $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, a quantidade mínima observada para o filme contínuo foi de 20 mC/cm^2 , tanto para os experimentos galvanostáticos quanto para os voltamétricos.

Os resultados obtidos em experimentos eletroquímicos podem ser explicados pelo modelo de filme disrupto com bastante êxito. E por isso este modelo servirá de conceito prévio para a interpretação das análises morfológicas do sistema Pb/PbSO_4 .

A fim de se propor uma série de medidas experimentais para estudar a

microestrutura do filme de PbSO_4 sobre chumbo, vários trabalhos da literatura foram revisados e serão analisados no item seguinte.

2.4 MORFOLOGIA DE FILMES ELETROQUÍMICOS DE PASSIVAÇÃO

Ao se estudar os trabalhos de análises morfológicas de filmes de passivação, três aspectos principais foram considerados. O primeiro foi a morfologia observada propriamente dita, o segundo foi o método de preparação das amostras, ou seja, os detalhes experimentais que levaram os respectivos pesquisadores aos seus resultados e por fim a forma como estes resultados foram analisados. Por isso este item foi dividido em dois sub itens. No primeiro serão discutidos os trabalhos com análises *ex situ* de sistemas $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (não se limitando ao Pb/PbSO_4), pois neste caso o método de preparação das amostras também é de grande interesse para esta tese, além da morfologia observada dos filmes em si. E o segundo, de trabalhos *in situ*, pois utilizam métodos que permitem a análise dinâmica da morfologia dos sistemas eletroquímicos, e por isso tem acesso a detalhes distintos daqueles dos métodos *ex situ*, e também tem métodos próprios de preparação de amostra.

2.4.1 Por técnicas *ex situ*

Ao medirem a geração e o consumo do PbSO_4 sobre Pb , Trettenhahn e colaboradores [53] realizaram análises qualitativas e quantitativas sobre imagens de MEV de filmes crescidos galvanostaticamente. Segundo os autores, filmes com cargas de até 180 mC/cm^2 são densos, com $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura e formados por cristais de até $1,7 \text{ }\mu\text{m}$ de comprimento. Quando quantidades maiores de carga elétrica são utilizadas, foi verificado pelos autores o aparecimento de um segundo filme sobre o primeiro já descrito acima, formado por cristais mais esparsos, com espessura de aproximadamente $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ e de comprimento variando entre $1,2$ e $1,7 \text{ }\mu\text{m}$. Aumentando ainda mais a quantidade de carga utilizada na oxidação, ambos os filmes tendem a crescer em espessura, acompanhados pelo aumento das dimensões dos cristais de PbSO_4 e a diminuição da sua densidade superficial.

Uma imagem de um eletrodo de chumbo em que foi crescido um filme de 120 mC/cm^2 , retirada do trabalho de Trettenhahn [53] e colaboradores, é mostrada na Figura 10.



Figura 10 - Superfície de um eletrodo de chumbo sobre a qual foi crescido galvanostaticamente um filme de PbSO_4 de 120 mC/cm^2 em solução de H_2SO_4 . Imagem retirada de [53].

Na Figura 11 é vista a imagem de um filme de 180 mC/cm^2 , valor de carga a partir da qual os autores afirmam que seja possível observar o início da formação de uma segunda camada de cristais sobre a primeira, mas com morfologia e distribuição distintas daqueles cristais vistos inicialmente.



Figura 11 - Superfície de um eletrodo de chumbo sobre a qual foi crescido galvanostaticamente um filme de PbSO_4 de 180 mC/cm^2 em solução de H_2SO_4 . Imagem retirada de [53].

Infelizmente, devido à qualidade da imagem, não foi possível repetir as análises quantitativas feitas pelos autores no artigo original. Mas é possível verificar que a espessura do filme (que os autores afirmaram ser de 500 nm), dificilmente poderia ser medida em uma imagem deste tipo. Os autores não fazem nenhuma menção sobre o procedimento de preparação da amostra após o término da medida eletroquímica. E também foi negligenciado pelos autores o fato de que a rugosidade do eletrodo aumenta a área real do mesmo e, logo, diminui a densidade de carga e a espessura do filme esperado.

Para que se tenha uma idéia da importância de se considerar a rugosidade em análises quantitativas de experimentos eletroquímicos, a área real de um eletrodo de platina foi medida pela quantidade de H_2 adsorvida [54]. Os autores verificaram que a área real é cerca de 3 vezes maior que a área geométrica (calculada pelo diâmetro do eletrodo).

Também se estuda com frequência a estrutura de filmes de PbSO_4 formados sobre eletrodos de diferentes ligas de chumbo, pois estas ligas são utilizadas como grades das placas e também como conectores de baterias chumbo ácido.

Por exemplo, adiciona-se cálcio ao chumbo para aumentar a sua resistência mecânica sem favorecer as reações paralelas de evolução de gases (como dito

anteriormente na sobrecarga ou em cargas mal dimensionadas, ocorre a evolução de H_2 na placa negativa e O_2 na placa positiva). Porém essa liga pode levar à perda de carga prematura das placas negativas pela formação de uma camada de corrosão pouco condutora entre a grade e o material ativo [55]

N. Bui e colaboradores, estudando o efeito da adição de estanho à liga Pb-Ca [56], concluíram que a resistividade da camada de corrosão da grade pode ser diminuída se for adicionada uma quantidade de Sn maior que 1,5 %. Para isso foram analisadas medidas eletroquímicas em vários eletrodos planos preparados com ligas de diferentes composições. Analisando imagens de MEV, os autores afirmaram que a adição de Sn retarda o crescimento de $PbSO_4$ sobre a liga de chumbo quando a mesma é mantida polarizada em ácido sulfúrico num potencial de 0,7 V (contra o eletrodo de $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$), região de oxidação do Pb. A imagem de MEV de um eletrodo plano de Pb obtida pelos autores, é mostrada na Figura 12.



Figura 12 - Imagem da superfície de um eletrodo de Pb – 0,008%Ca – 0,65%Sn que foi mantida em ácido sulfúrico, polarizada em 0,7 V (contra o eletrodo de $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$) por 2 min. Imagem retirada de [56]. Segundo os autores os cristais vistos são de $PbSO_4$.

Devido à aparência estriada dos cristais vistos, os autores concluem que a taxa de formação do $PbSO_4$ é menor na liga analisada do que nas ligas de chumbo

cálcio, e esse é um dos benefícios da adição de estanho às ligas de Pb-Ca. Porém os autores não apresentam imagens de eletrodos com filmes de PbSO_4 crescidos sobre ligas sem estanho para comparação. No procedimento experimental são fornecidos os detalhes produção das ligas e dos eletrodos, e também do experimento eletroquímico, mas não é feita menção da etapa de preparação da amostra para o MEV propriamente dito.

Em um trabalho semelhante, E. Rocca e colaboradores estudaram o fenômeno de passivação de ligas de chumbo antimônio [57]. Utilizando técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância, e também técnicas de análises superficiais, tanto química (Microanálise por Sonda Eletrônica - EPMA) quanto morfológica (MEV), os autores concluíram que o antimônio passa a inibir a corrosão da liga a partir de uma concentração de 0,75 % (nos experimentos realizados).

A imagem da Figura 13 mostra a superfície de um eletrodo de Pb-5%Sb, que foi mantido 15 min polarizado em 0 V (contra $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturado) em uma solução de ácido sulfúrico 5 M. A letra “B” foi colocada pelos autores na imagem para indicar a região do substrato de chumbo coberto por cristais de PbSO_4 , e a letra “C” indica os buracos deixados pelo precipitado de Sb, após dissolver na solução. A essa concentração de antimônio, ocorre a formação de duas fases no eletrodo, uma solução sólida de Sb em Pb e também um precipitado de Sb puro. No potencial de 0 V, a fase de Sb puro em contato com a solução dissolve, deixando os buracos vistos na superfície.

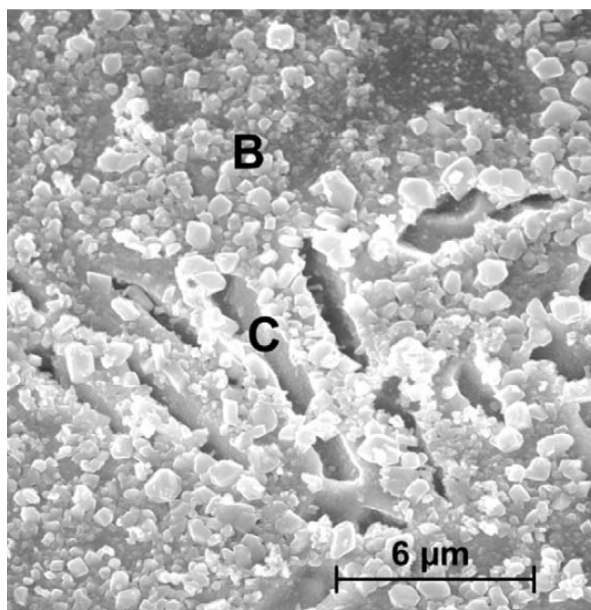


Figura 13 - Superfície de um eletrodo plano de Pb – 5%Sb, que foi mantido imerso em uma solução de ácido sulfúrico polarizado em 0 V (contra Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat) por 15 min. A região “B” da imagem mostra a superfície coberta por cristais de PbSO₄, e “C” os buracos deixados após a dissolução do Sb precipitado. Imagem retirada de [57].

Esta é descrição da superfície vista na Figura 13 que foi a feita pelos autores do trabalho [47], porém cabe salientar outras peculiaridades. Notam-se grandes cristais, da ordem de 1 μm, concentrados nas proximidades dos buracos deixados pela dissolução do Sb, e nas outras regiões é possível notar que o tamanho médio dos cristais é menor. Mais ainda, entre os cristais menores citados, parece haver uma estrutura que cobre todo o substrato. Para deixar claro esta observação, na Figura 14 é mostrada uma magnificação da região centro superior da imagem vista na Figura 13.

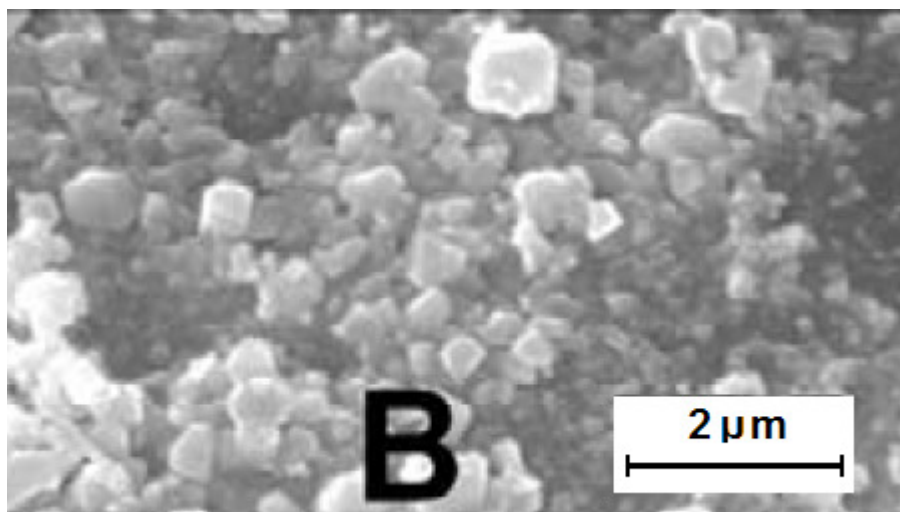


Figura 14 - Magnificação da região superior da Figura 13.

Pode-se notar que entre os cristais existe uma região mais escura, de relevo aparentemente mais baixo, e que mesmo esta apresenta irregularidades que também podem ser cristais menores que recobrem o substrato e permeiam os cristais maiores como uma camada subjacente contínua.

Não se pode inferir mais da imagem, pois no trabalho original não há o valor da carga elétrica que forma o filme (para análises quantitativas) e nem detalhes da forma de enxágüe da amostra (pois esta etapa provavelmente deva influenciar na recristalização do filme dirupto). Porém, o conjunto de estruturas observado pode ser explicado por seguidas etapas de crescimento e rompimento do filme de PbSO_4 e posterior recristalização.

Possíveis indícios do processo de dirupção de filmes no sistema $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ também podem ser encontrados em trabalhos com análises morfológicas de filmes de PbO_2 .

Como dito anteriormente, a verificação do rompimento de filmes anódicos (base do modelo de filmes diruptos do PbSO_4) só foi realizada eletroquimicamente. Paleska e colaboradores [58] em um trabalho onde se dedicaram, entre outras coisas, a estudar o “pico de incursão anódica” observado em voltametrias de chumbo em ácido sulfúrico na região de potencial próxima a de evolução de oxigênio, fizeram imagens de MEV de eletrodos de chumbo cobertos de PbO_2 . Como discutido anteriormente, a formação deste “pico de incursão anódica” está relacionada ao rompimento do filme de PbO_2 . Logo, uma análise das imagens de

MEV feitas por estes autores pode fornecer informações sobre o processo de dirupção, mesmo que não fosse essa a intenção original dos autores.

Na Figura 15, são mostradas duas imagens de eletrodos de chumbo lixados com lixa 1000, introduzidos em uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M em -2 V (contra $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturado, ou seja, numa região de potencial de evolução de H_2), submetidos a uma varredura anódica de potencial até 2,4 V (região de formação de PbO_2 e evolução de O_2). A Figura 15A é a de um eletrodo submetido a apenas uma varredura e a Figura 15B é a de um eletrodo após ter sido submetido a 10 ciclos voltamétricos e voltado à região de formação de PbO_2 .

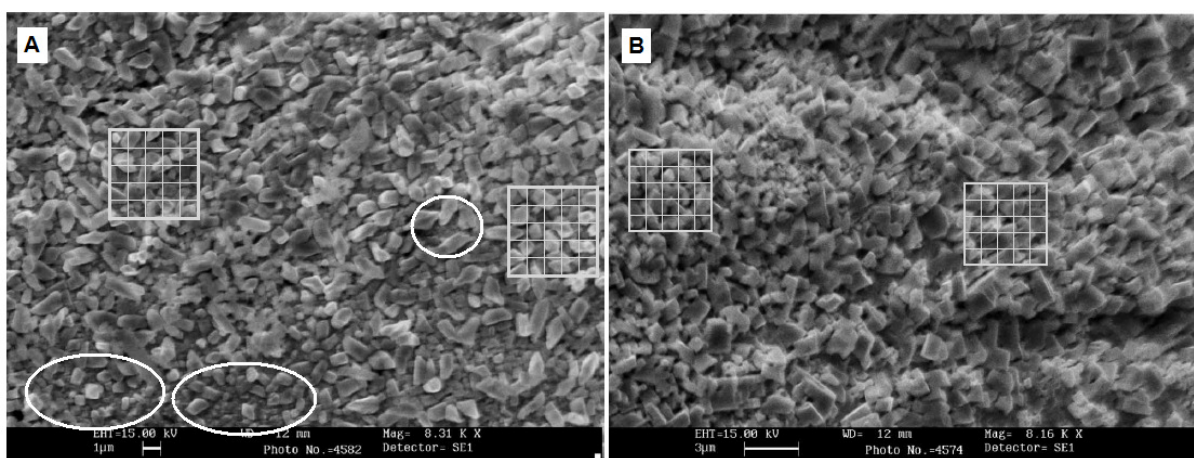


Figura 15 - Imagem de eletrodos de chumbo cobertos por PbO_2 . (A) Após a primeira varredura anódica e (B) após o décimo ciclo voltamétrico. Imagem retirada de [58].

Em ambos os casos as superfícies dos eletrodos foram cobertas por cristais de PbO_2 . É possível observar a presença de cristais menores, entre os cristais maiores, e que estes cristais não possuem os limites entre si bem definidos, como pode ser visto nas regiões delimitadas por elipses, na imagem A. Esta aparente “continuidade” entre os cristais subjacentes poderia ser um indício de um filme aderido ao eletrodo, e que foi coberto por outro de cristais aparentemente livres. Mas os autores não fazem nenhuma menção quanto à quantidade de carga elétrica envolvida na formação dos filmes vistos e nem do tempo que os eletrodos permaneceram polarizados em 2,4 V.

Ainda neste trabalho, os autores verificaram nas voltametrias que os valores de corrente elétrica aumentaram, com o passar dos ciclos. Atribuíram este fenômeno a um aumento de área reacional e afirmaram ainda que isto poderia ser confirmado

comparando as imagens mostradas nas Figura 15A e 15B. Isso porque, segundo os autores, o tamanho médio dos cristais em B é menor que em A.

Para se tentar verificar a afirmação feita pelos autores a respeito do tamanho dos cristais, foram acrescentadas as imagens da Figura 15A e 15B, grades que medem $5 \times 5 \mu\text{m}$ (sendo que cada subdivisão mede $1 \times 1 \mu\text{m}$). As grades de uma Figura são de tamanhos diferentes que a da outra, pois a magnificação das imagens também é ligeiramente diferente. Na Figura 15A vê-se que os cristais em sua maioria tem tamanho médio da ordem de $1 \mu\text{m}$, e alguns com um tamanho ligeiramente inferior. Já na Figura 15B, a maioria dos cristais parecem ter um tamanho inclusive maior que $1 \mu\text{m}$, porém, a quantidade de cristais pequenos subjacentes também parece ter aumentado ligeiramente. Com isso não é possível repetir a afirmação feita pelos autores quanto ao aumento de área ser devido à diminuição dos cristais. Análises quantitativas de imagens mais precisas com softwares de tratamento e análise de imagens poderiam ser utilizadas neste caso. Os autores de [58] também não deixam claro qual o processo de preparação da amostra para a observação no MEV.

Como visto até o momento, é possível encontrar evidências para o modelo de filme disrupto analisando os resultados mostrados por diferentes trabalhos na literatura, ainda que estes não tenham o objetivo específico de se estudar a morfologia do filme de PbSO_4 . Além de prováveis indícios de interrupção, também se notou que em nenhum trabalho até o momento foram detalhados os métodos experimentais intermediários, entre a preparação eletroquímica e a análise morfológica.

Há na literatura especializada uma grande quantidade de trabalhos onde se dedica ao estudo da morfologia de placas negativas de baterias e como estas são, a despeito de aditivos, chumbo metálico, realizou-se também uma revisão destes trabalhos para se levantar os métodos utilizados para a preparação das amostras e também de análise das imagens obtidas.

Y. Guo e colaboradores [59], estudando a sulfatação (que é um dos mecanismos pelo qual as placas perdem a sua capacidade) de placas negativas de baterias, verificaram que placas próximas ao fim da sua vida útil apresentavam comportamento distinto daquele de placas recém formadas, quando ambas eram submetidas a voltametrias cíclicas. Os voltamogramas de placas recém formadas em ácido sulfúrico eram, basicamente, similares àquele mostrado na Figura 8, ou

seja, um pico anódico de corrente na região de potencial da formação do PbSO_4 (referente a descarga da placa negativa) e um pico de corrente catódica na região de redução do PbSO_4 , que é referente à carga de uma placa negativa. Placas antigas, no entanto, apresentavam dois picos de redução, como pode ser visto na Figura 16, retirada do trabalho de Guo.

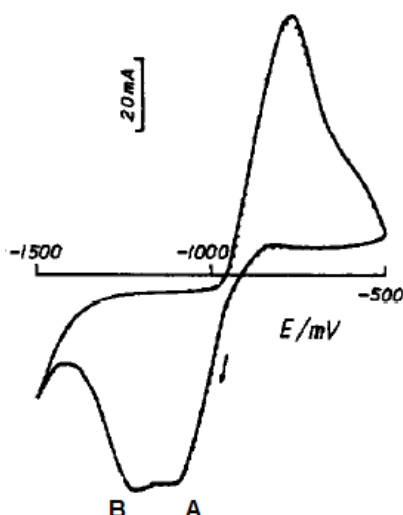


Figura 16 - Voltametria cíclica de uma placa negativa de bateria chumbo ácido que já havia sido submetida a diversos ciclos de carga e descarga (próxima ao fim da sua vida útil). O pico anódico de corrente é a descarga da placa e os picos catódicos referem-se a sua recarga. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s. Imagem retirada de [59].

Na Figura 16, os picos de redução estão marcados pelas letras “A” e “B”. Como análises de difração de raios X mostraram apenas a presença de Pb e PbSO_4 , os autores sugeriram que ambos os processos catódicos se tratavam da redução do PbSO_4 , mas que este deveria ter diferentes estruturas. Para verificar a hipótese os autores realizaram análises de microscopia eletrônica de varredura em duas amostras de placas descarregadas, uma placa nova e outra placa antiga.

O resultado pode ser visto na Figura 17.

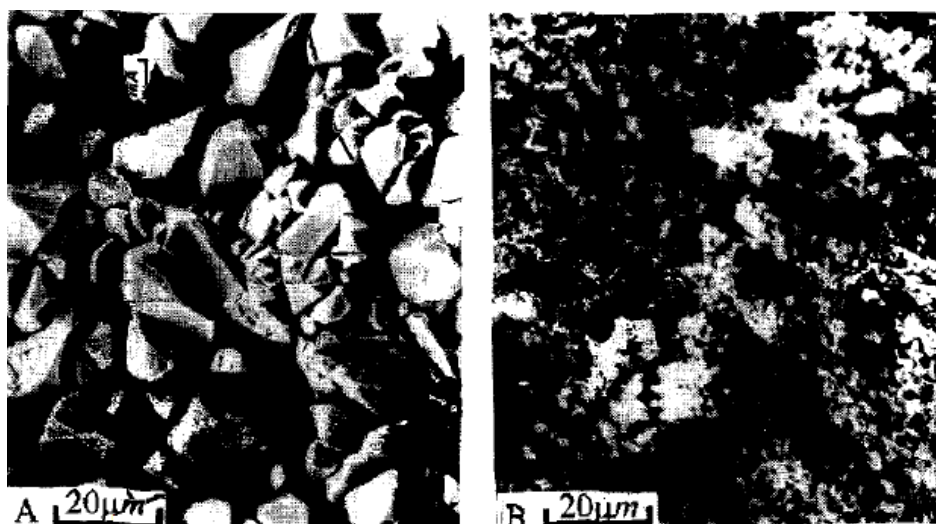


Figura 17 - Imagens de placas negativas de baterias chumbo ácido descarregadas. (A) placa que anteriormente já havia sido ciclada várias vezes e (B) placa recém formada. Imagens retiradas de [59].

A imagem da direita na Figura 17 é a de uma placa antiga, onde podem ser vistos vários cristais de PbSO_4 de mais de $10\text{ }\mu\text{m}$. E na placa nova, os cristais de PbSO_4 são bem homogêneos e muito menores. Com isso os autores sugeriram que os grandes cristais vistos na Figura 17A devem ter se formado por dissolução e reprecipitação dos cristais menores, mas que parte destes continua existindo, numa camada subjacente aos grandes cristais. Observam-se dois picos de redução na voltametria catódica das placas antigas, pois os cristais pequenos apresentam um limite de solubilidade diferente daquele dos cristais grandes [60] e, portanto, sua redução é observada em um potencial distinto.

Este “duplo filme” usado pelos autores de [59] para explicar os resultados de seus experimentos voltamétricos e também de suas observações morfológicas, não é o mesmo modelo que o do “filme disrupto” descrito anteriormente. No trabalho de Guo os cristais grandes se formaram após muito tempo de dissolução e reprecipitação do PbSO_4 . Seria então uma transformação posterior à qual está sujeita a porção disrupta prevista no modelo homônimo.

G. Petkova e D. Pavlov, também estudando a sulfatação da placa negativa de baterias chumbo ácido, aplicaram um método interessante na preparação de suas amostras para análise superficial [61]. Placas negativas cicladas em ácido sulfúrico com distintas correntes de carga, ao final de sua vida útil, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 18 mostra uma placa negativa

descarregada, ao final da sua vida útil, apresentada pelos autores em [61].

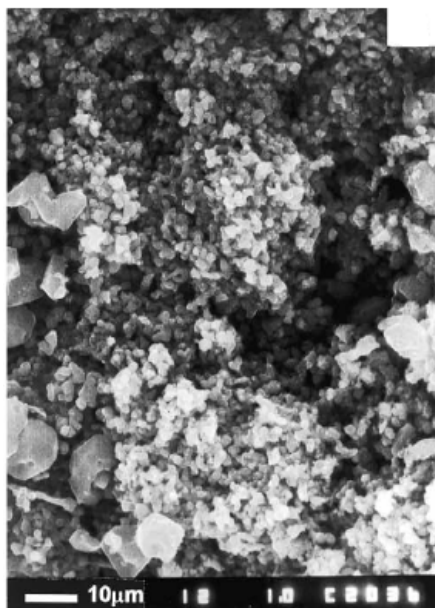


Figura 18 - Placa negativa de uma bateria chumbo ácido, descarregada e ao fim da sua vida útil. Imagem retirada de [61].

Pode ser visto que a maior parte da superfície é coberta por cristais pequenos, da ordem de $1,5 \mu\text{m}$, e que também existem alguns cristais grandes, principalmente na periferia da Figura, da ordem de $10 \mu\text{m}$, o que se assemelha ao observado por Guo [59].

Uma outra porção da mesma placa foi colocada para reagir com uma solução de acetato de amônia ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), o que dissolveu os cristais de PbSO_4 e, desta maneira pode-se estudar o metal base sob os cristais. O resultado obtido é mostrado na Figura 19.

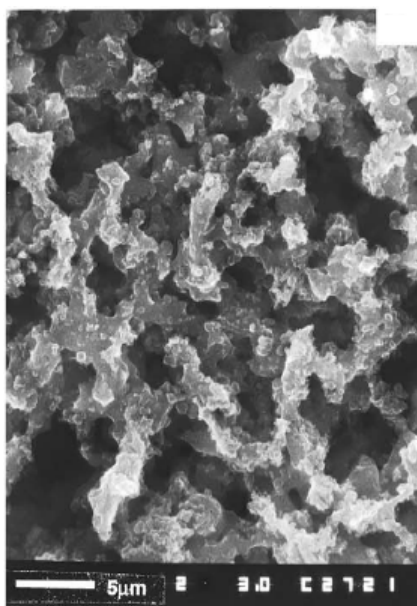


Figura 19 - Placa negativa de uma bateria chumbo ácido, descarregada e ao fim da sua vida útil, após reagir com uma solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Imagem retirada de [61].

Considerando que as placas de baterias chumbo ácido são porosas, assemelhando-se a corais. É possível ver na Figura 19 que todos os cristais de PbSO_4 foram dissolvidos e que, segundo os autores, o procedimento conservou a estrutura do metal base. Baseado nessas imagens os autores puderam avaliar a dependência entre o diâmetro dos poros e o valor da corrente de carga e concluíram que quanto menor a corrente de carga, maior o diâmetro médio dos poros formados e por isso maior a eficiência da carga e também a sua vida útil.

Neste trabalho os autores utilizaram o método para remoção de filmes de PbSO_4 por dissolução em meio apropriado, mas sem mencionar detalhes como, por exemplo, se não há a oxidação do próprio metal, seguida da sua dissolução, durante o tratamento da amostra.

Continuando com a discussão sobre os resultados apresentados em diferentes trabalhos da literatura a respeito de análises morfológicas em placas negativas de baterias chumbo ácido, Guo e colaboradores mostraram que a estrutura do filme de PbSO_4 depende do seu histórico de formação, ao estudar filmes de PbSO_4 formados em ácidos com diferentes concentrações e diferentes temperaturas [62]. Na Figura 20 podem ser vistas as imagens de MEV de placas de baterias chumbo ácidas submetidas a vários ciclos voltamétricos de crescimento e redução do filme de PbSO_4 (descarga e carga) feitas pelos autores.

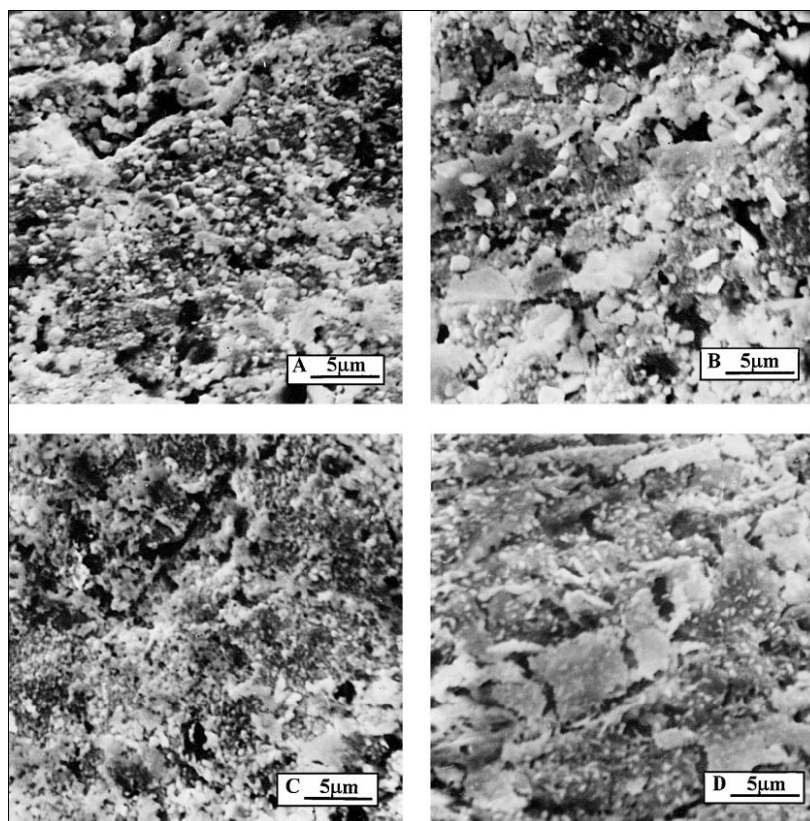


Figura 20 Filme de PbSO_4 crescido sobre um eletrodo de chumbo, em diferentes condições e após 100 ciclos voltamétricos de carga e descarga. Solução de H_2SO_4 0,5 M nas imagens (A) e (C), 0,125 M em (B) e (D); temperatura da solução de 30° C em (A) e (B) e 0° C em (C) e (D).

Com base nos efeitos da temperatura e da concentração de ácido na recristalização do filme de PbSO_4 é feita a interpretação das imagens da Figura 20 no trabalho de Guo. Cristais maiores são formados em soluções mais diluídas e com temperatura mais alta, que é o caso da imagem (D) da Figura 20. Mas nesta imagem mesmo é possível verificar que não existem estruturas bem definidas, com mais de 2 μm , que possam ser atribuídas a cristais. Parece que toda a superfície está recoberta com uma camada de PbSO_4 , com uma textura superficial, da ordem de 200 – 500 nm, que podem ser cristais menores ou só uma rugosidade do filme anódico. Na imagem (A) da Figura 20 é possível verificar que a superfície está recoberta por mais de uma camada de pequenos cristais da ordem de 1 μm , e estes cristais são maiores para o experimento na mesma temperatura, mas em solução mais diluída de ácido (imagem B).

No trabalho de Guo não são dados detalhes da preparação da amostra, na

etapa entre a medida eletroquímica e a visualização no MEV. Tempo e condições de enxágüe, por exemplo, podem exercer forte influência na visualização de filmes, mesmo que poucos solúveis, como será demonstrado no item de resultados.

A morfologia do filme de sulfato de chumbo em placas negativas comerciais também é fortemente influenciada pelo uso de aditivos.

Sawai e colaboradores [63] estudaram o efeito do uso de sulfato de bário e diferentes tipos de lignina no tamanho dos cristais de PbSO_4 que se formam em placas de baterias chumbo ácido que trabalham em regime parcial de carga. Nesta condição o PbSO_4 tende a formar grandes cristais na placa negativa, que dificilmente são reduzidos durante a recarga. Sawai e colaboradores mostraram que o uso de lignina como aditivo na placa negativa pode minimizar este efeito ao controlar o tamanho dos cristais de PbSO_4 após vários ciclos de carga e descarga e que a lignina artificial é ainda mais eficiente, pois as placas onde ela foi utilizada, apresentaram cristais de PbSO_4 menores e mais homogêneos que as placas com lignina natural. Os autores fizeram essa afirmação com base nas imagens da Figura 21.

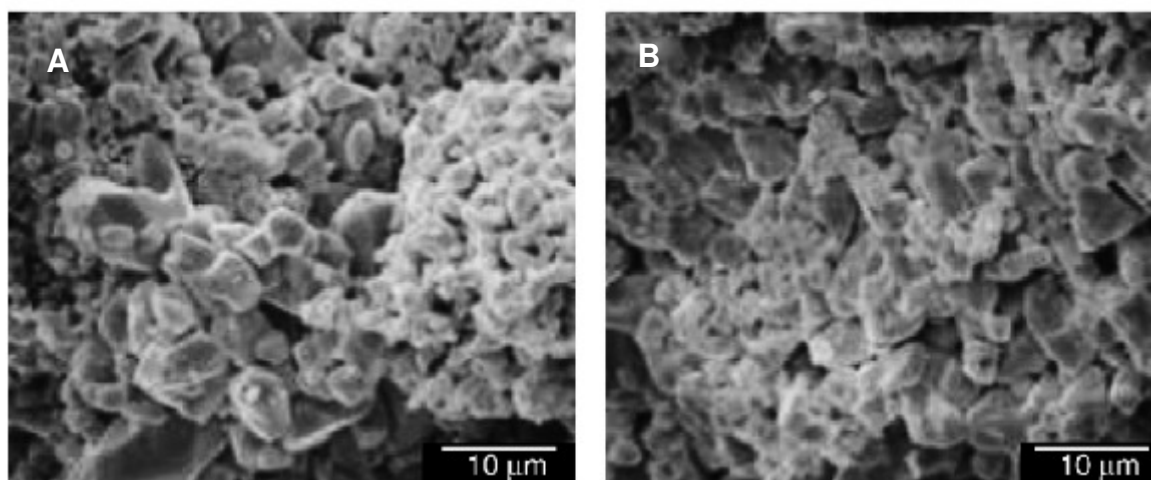


Figura 21 Imagem do material de placas negativas após ensaio de vida útil frente a ciclos de descarga e recarga parcial. Imagem (A) placa com lignina natural. Imagem (B) placa com lignina artificial.

O critério utilizado pelos autores para dizer que os cristais da imagem (B) da Figura 21 são mais uniformes que os da imagem (A), não é especificado no trabalho. As imagens vistas na Figura 21 são muito similares e algum método de análise de imagens e critérios claramente apresentados no trabalho seriam mais adequados

para se comparar as distribuições de tamanhos dos cristais em ambas as figuras.

Conclusões baseadas em análises subjetivas de imagens de MEV foram recorrentes na literatura estudada. Outro exemplo deste fato foi o trabalho de David e colaboradores [64] onde também se tenta controlar o tamanho dos cristais de PbSO_4 formados em placas negativas pelo uso de aditivos. No trabalho citado [64] diversos compostos orgânicos diferentes foram testados quanto a sua eficiência em aumentar a vida útil de placas de baterias chumbo ácido. Os compostos orgânicos testados foram expansores comerciais, e suas especificações não foram apresentadas no trabalho. Os autores concluíram que todos os aditivos testados melhoraram a vida útil das placas por diminuir o tamanho médio dos cristais de PbSO_4 e por aumentar a porosidade das placas. Os autores também verificam o efeito de aditivos na morfologia da placa negativa carregada, ou seja, na morfologia do chumbo metálico, não coberto por uma camada passivante de PbSO_4 . As imagens de eletrodos porosos de chumbo com diferentes aditivos, obtidos por David e colaboradores, podem ser vistos na Figura 22.

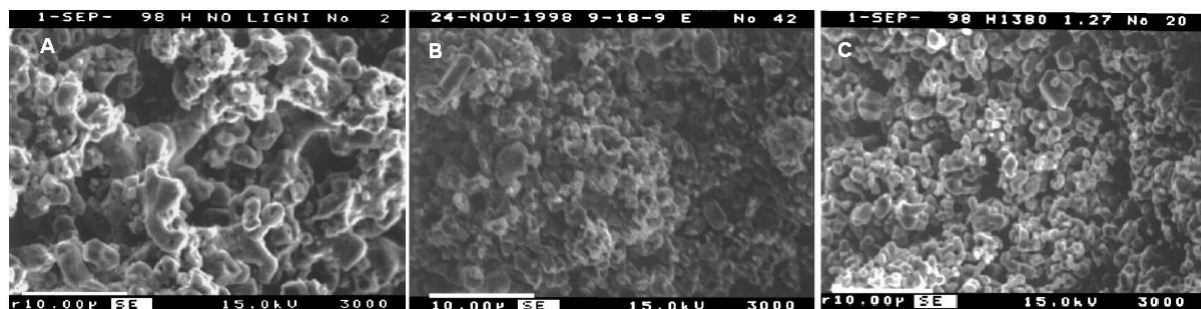


Figura 22 Imagem do material ativo retirado de placas negativas carregadas, no início da sua vida útil, com diferentes aditivos. Imagem (A) sem nenhum aditivo, imagem (B) com Lomar B 0,75 % e imagem (C) com Lignotech. Imagens retiradas do trabalho de David et. al. [64].

A afirmação dos autores de que o uso de aditivos aumenta a porosidade e diminui o tamanho médio das partículas pode ser verificada comparando-se as imagens (A) e (C). Mas não há uma diferença aparente entre as porosidades vistas nas imagens (A) e (B). Detalhes experimentais da preparação das amostras para análise de microscopia eletrônica também não foram fornecidos neste trabalho.

Em alguns casos, como por exemplo ao se utilizar poli aspartato (PASP) como aditivo, a diferença no tamanho dos cristais de PbSO_4 é nítida, como mostrado por Petkova e colaboradores [65] e que pode ser visto nas imagens da Figura 23.

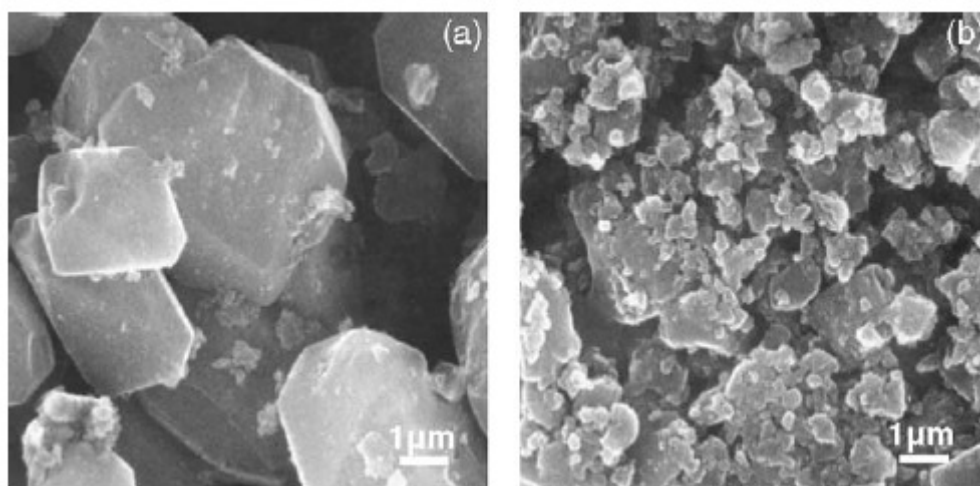


Figura 23 Cristais de PbSO_4 sobre placas negativas após ciclos de descarga e recarga parcial. Imagem (a), sem o uso de PASP e imagem (b) com 0,2 % em peso de PASP no eletrólito.

Neste caso uma análise mais detalhada das imagens obtidas não é necessária, pois a diferença na morfologia dos cristais é óbvia. Mas no caso das imagens das Figura 21 e 22, seria necessário o uso de alguma ferramenta de análise de imagens para se poder fazer comparações e afirmações quanto a homogeneidade dos cristais vistos.

De um modo geral, a falta de uma descrição pormenorizada dos métodos intermediários de preparação das amostras foi um empecilho à interpretação acurada dos dados ainda mais freqüente que a falta de ferramentas apropriadas de análise de imagens, como verificado nos trabalhos discutidos até este ponto.

Uma forma de se esquivar deste empecilho e se obter dados que possam ser analisados sem grandes ressalvas, é estudar a morfologia dos filmes de PbSO_4 durante a sua formação, dispensando assim etapas intermediárias cuja influência na amostra não é considerada.

2.4.2 Trabalhos *in situ*

Um exemplo muito claro de que as etapas intermediárias, às quais estão sujeitas as amostras analisadas morfologicamente *ex situ*, podem comprometer o que se deseja observar, é um trabalho realizado sobre o crescimento de TiO sobre Ti , utilizado em próteses ósseas.

Sabe-se que a rugosidade e a espessura do filme de TiO influencia a biocompatibilidade de próteses ortopédicas [66] e essas características (rugosidade e espessura do filme sobre Ti) podem ser modificadas e estudadas por técnicas eletroquímicas [67]. Beringer e colaboradores [68] mostraram, indiretamente, como o processo de secagem, que deveria ser aplicado a uma amostra de filme de TiO preparada eletroquimicamente caso a mesma fosse analisada *ex situ*, pode modificar completamente a morfologia do filme primário.

No trabalho de Beringer, discos de Ti foram submetidos a eletropolimento, enxágüe com água deionizada, sujeitos a um procedimento para revelação de grãos e em seguida deixados para secar na atmosfera. A imagem de microscopia de força atômica da amostra preparada como o descrito acima, é mostrada na Figura 24A. Nesta imagem são vistas as fronteiras de três grãos distintos e a superfície coberta por “ilhas” de TiO₂, formadas por corrosão atmosférica (cada imagem mostrada na Figura 24 mede 5 x 5 μm²). Em seguida o porta amostra onde se encontra o disco de Ti foi preenchido com uma solução de cloreto e fosfato de sódio (que simula um ambiente fisiológico). As imagens mostradas na Figura 24 B e C são da superfície do disco de Ti após 5 minutos e 18 horas de imersão, respectivamente. Ainda é possível ver a fronteira entre os três grãos e também que as ilhas de TiO₂ aumentam de volume, crescendo lateralmente, e chegando a coalescer. Em seguida a solução foi retirada do porta amostra e a superfície do disco de Ti deixada secar na atmosfera. O resultado é mostrado na Figura 24D, e vê-se que as ilhas de TiO₂ encolhem, recuperando, aproximadamente, o relevo visto na imagem “A” da mesma figura.

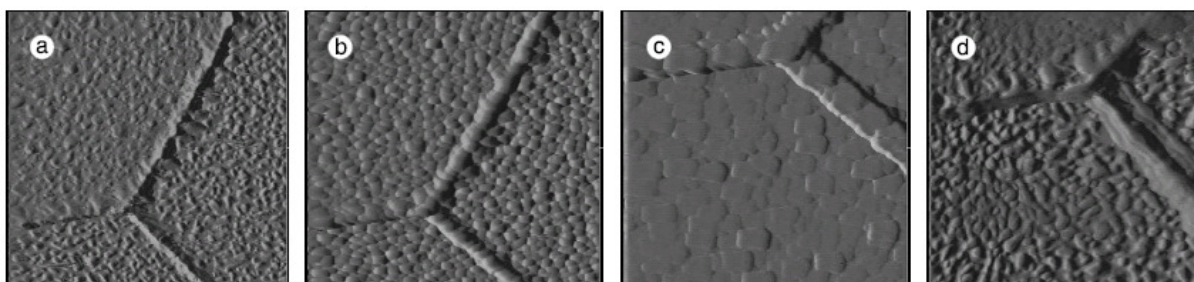


Figura 24 - Imagens de MFA da mesma região de um disco de Ti coberto por TiO₂ em diferentes situações: (a) Imagem feita ao ar, da amostra preparada

inicialmente. (b) Imagem da amostra submersa em uma solução de cloreto e fosfato de sódio, após 5 min de imersão. (c) Amostra submersa, após 18 h de imersão. (d) Amostra seca na atmosfera, após a retirada da solução.

Apesar de não ser exatamente este o objetivo de Beringer, seu trabalho mostra indiretamente como o processo de secagem afeta a morfologia de um filme gerado eletroquimicamente.

Yamaguchi e colaboradores, estudando a recristalização do filme de PbSO_4 (que, como exemplo anterior, é um tipo de fenômeno possível durante a secagem da amostra) [69], compararam as morfologias de cristais de PbSO_4 crescidos pela corrosão livre do chumbo com aqueles formados em experimentos eletroquímicos com a passagem de uma corrente elétrica externa. No sistema $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$, a reação de redução do H^+ é termodinamicamente mais favorável que a própria redução do Pb^{2+} [70, 71], logo, o potencial de equilíbrio é dado por duas reações distintas ($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ e $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) o que leva à corrosão do chumbo, por isto, este potencial é chamado de potencial livre de corrosão do sistema. A presença de O_2 dissolvido na solução e/ou que difunde da atmosfera através da solução, agrava a situação pois a redução deste gás também contribui para a corrosão do sistema.

Este é o motivo pelo qual se formam cristais sobre chumbo em ácido sulfúrico quando mantido no seu potencial livre de corrosão.

Neste trabalho [69], imagens de MFA *in situ* de cristais de PbSO_4 formados pela corrosão livre do eletrodo foram comparadas com imagens de cristais de PbSO_4 formados potenciostaticamente (mantendo o eletrodo polarizado por 6 minutos em -1035 mV, medido em relação a um eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, numa solução de ácido sulfúrico 1,25).

As imagens comparativas podem ser vistas na Figura 25.

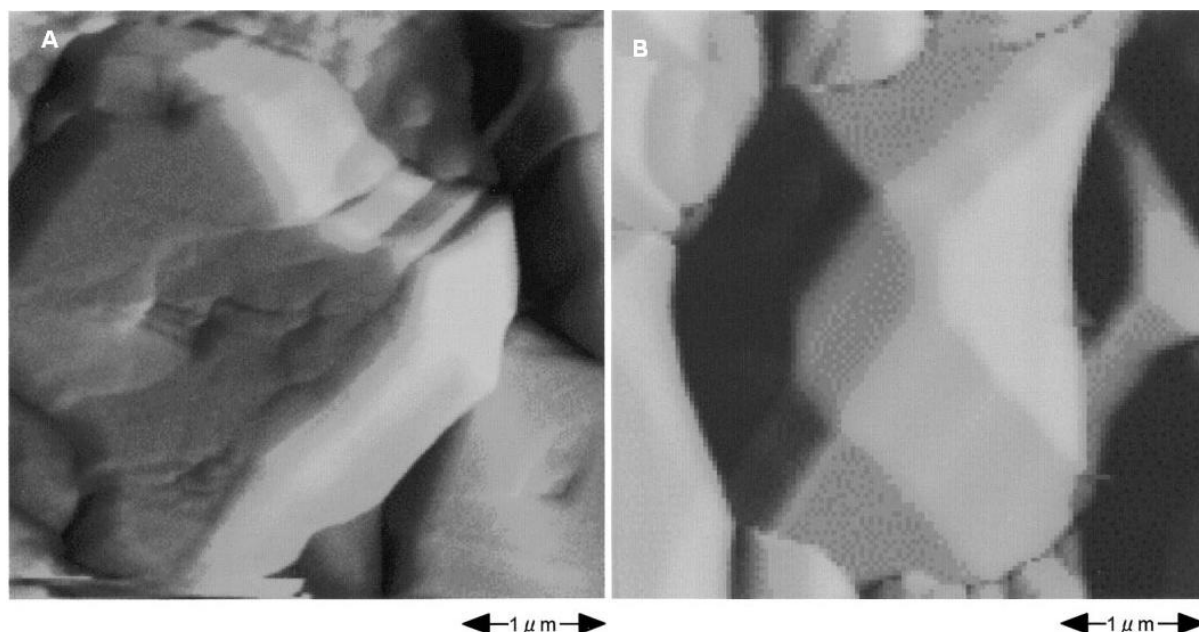


Figura 25 Cristal de PbSO_4 crescido potenciostaticamente sobre chumbo em ácido sulfúrico (A) (crescido por 6 min num potencial de -1035 mV medido em relação a eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), e cristal crescido sobre o filme no potencial livre de corrosão do sistema (B).

O cristal de PbSO_4 crescido eletroquimicamente tem a superfície mais rugosa, o que levou os autores a sugerirem que o mesmo apresenta muitas imperfeições. Por outro lado, o cristal de PbSO_4 formado pela corrosão do substrato (os autores usam o termo “formado quimicamente”, para fazer a diferença entre ambos), tem a superfície plana e suave, aparentando ser um monocristal com poucas imperfeições, portanto, mais resistivo. Os autores usam estas observações para embasar a sua teoria sobre o processo de “sulfatação” em baterias tipo chumbo ácido, que é o fenômeno que leva à diminuição da capacidade devido à transformação irreversível do material ativo em cristais de PbSO_4 . O PbSO_4 formado normalmente na descarga de uma placa negativa seria equivalente ao cristal da Figura 25A, o do tipo “eletroquímico”, apresentando muitas imperfeições na rede cristalina, vacâncias e, por isso, uma elevada reatividade. Se deixado por muito tempo em solução, este cristal dissolve e volta a precipitar (recristaliza), mas na forma de PbSO_4 “químico”, de alta densidade, com menor quantidade de defeitos, muito mais resistivo e que comprometeria a capacidade das placas negativas.

Yamaguchi e colaboradores [72], realizaram um outro estudo, semelhante ao trabalho anterior, que visou a determinar como a aceitação de carga de uma placa negativa de bateria chumbo ácido é influenciada pelo processo de recristalização do

filme de PbSO_4 . O termo “aceitação de carga” é comumente utilizado na literatura referente a baterias e reflete o quão facilmente uma bateria pode ser recarregada. Outra forma de se entender o conceito é a seguinte; quanto mais alta a corrente, para um mesmo sobrepotencial, maior a aceitação de carga de uma bateria.

As medidas de MFA *in situ* do trabalho de Yamaguchi permitiram, apesar de não ser este o objetivo do mesmo, analisar algumas características do filme de sulfato de chumbo. Os filmes analisados morfologicamente foram produzidos da seguinte forma; o eletrodo de chumbo em ácido sulfúrico era polarizado durante certo tempo em uma região de formação do PbSO_4 , em seguida mantido em circuito aberto na própria solução, para ser então polarizado novamente, mas numa região de redução do PbSO_4 . Diferentes experimentos foram realizados, variando o período de tempo que o eletrodo permanecia em circuito aberto. Quanto maior o tempo de circuito aberto, menor era a corrente observada durante a etapa de potencial redutivo, indicando que a recristalização, que ocorre durante o período de circuito aberto, diminui a aceitação de carga do eletrodo. Imagens de microscopia de força atômica, *in situ* indicam um aumento no tamanho médio dos cristais de PbSO_4 e o desaparecimento dos cristais de tamanho menor, durante o período em circuito aberto, como mostram as imagens na Figura 26.

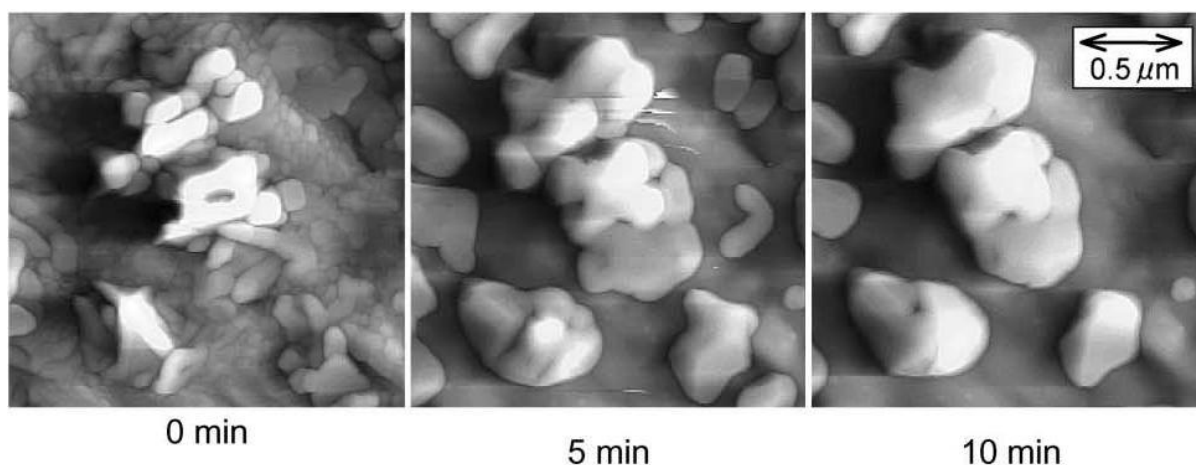


Figura 26 - Superfície de um eletrodo de chumbo coberto por um filme de PbSO_4 crescido potenciostaticamente, após a despolarização do eletrodo. Imagens do filme após diferentes períodos em circuito aberto.

Nesta Figura é possível verificar a evolução da superfície ao longo do período de circuito aberto. Logo após o fim da etapa de potencial anódico, é possível verificar alguns grandes aglomerados de cristais da ordem de 500 nm,

provavelmente devido ao fato da oxidação ter sido feita potenciostaticamente, ou seja, com o potencial constante. Nesta técnica o sistema é levado abruptamente do seu potencial de repouso para um potencial onde a formação de PbSO_4 é favorecida, sem controle da taxa (corrente elétrica) com a qual a reação ocorre. Por isso uma grande quantidade de reação ocorre nos momentos iniciais (grandes densidades de corrente), em regiões mais reativas, formando os núcleos de PbSO_4 . Estes núcleos devem ter originado os aglomerados de cristais vistos na Figura 26 a “0 min”. Ao lado destes grandes aglomerados, é possível ver pequenos cristais (que se assemelham à rugosidade do substrato) que, com o passar do tempo, dissolvem e precipitam nos cristais grandes, de menor energia livre, como pode ser visto na Figura 26 “10 min”.

Na imagem da Figura 26 a “0 min”, é interessante analisar a morfologia dos pequenos cristais que cobrem a maior parte da imagem, abaixo dos grandes aglomerados de cristais. A imagem desta região será repetida em detalhe na Figura 27 para melhor analisá-la (esta imagem não se encontra no artigo original, ela foi adaptada de forma a ressaltar os detalhes mais relevantes para este trabalho).

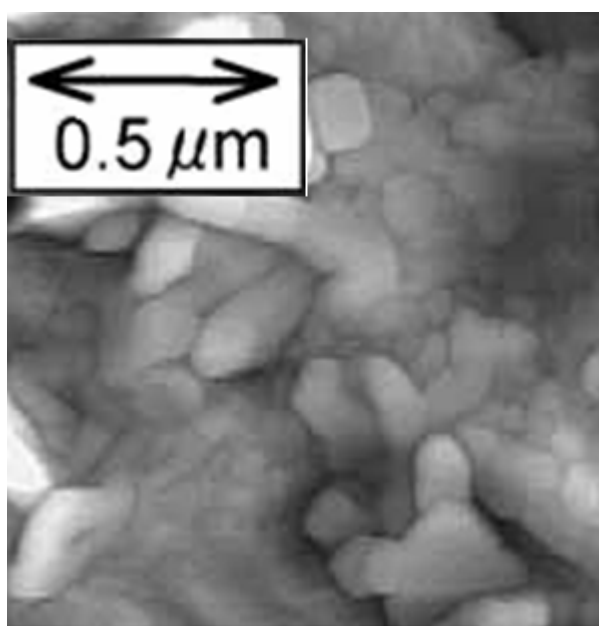


Figura 27 - Imagem de MFA de uma superfície de um eletrodo de chumbo coberto por filme de PbSO_4 . Filme crescido potenciostaticamente em -850 mV por 30 s (aproximadamente 120 mC/cm^2). Eletrodo previamente submetido a ciclos de estabilização potencioestáticos.

É possível notar que a grande maioria dos cristais não tem os limites bem

definidos parecendo que estão unidos por alguma estrutura subjacente. Esta observação pode ser explicada pela teoria de filme contínuo sobreposto de um filme dirupto.

Contudo após os 10 min de espera em circuito aberto (ver Figura 26 “10 min”), não se vê mais indícios de filme contínuo, apenas os grandes cristais recristalizados. A interpretação deste fato requer que seja feita uma pequena análise paralela à análise do trabalho de Yamaguchi (a qual será retomada em seguida):

O fato é que o filme contínuo não é detectável na magnificação utilizada na Figura 26. Como dito anteriormente, D’Alkaine e colaboradores [52], em experimentos eletroquímicos semelhantes ao realizado por Yamaguchi, estimaram que o filme contínuo deve ser da ordem de 20 mC/cm^2 (de área geométrica do eletrodo). Também já foi ressaltado anteriormente que a espessura de um filme deve ser calculada com o valor da densidade de carga medida sobre a área real do eletrodo, ou seja, considerando-se a sua rugosidade. Para o caso da platina é possível calcular a sua área superficial real pela curva de adsorção de H_2 [73]. E, considerando a área real de um eletrodo de platina, foi medido por difração de raios X que um filme de $0,45 \text{ mC/cm}^2$ de PtO tem $0,34 \text{ nm}$ [74]. Utilizando o valor da espessura do PtO como referência para comparação, seria de se esperar que o filme contínuo de PbSO_4 sobre o Pb fosse da ordem de 14 nm , considerando que a carga associada ao mesmo deve ser da ordem de 20 mC/cm^2 (de área geométrica) [52] e que o filme contínuo é como um monocristal perfeitamente ordenado. Uma estimativa mais acurada deveria considerar a rugosidade do eletrodo de chumbo, que se fosse da ordem de 5, por exemplo a espessura esperada do filme cairia para aproximadamente 3 nm , no caso do experimento de Yamaguchi, e por esse motivo não seria possível vê-lo nas imagens da Figura 26 “10 min”.

Logicamente que o que foi discutido aqui é apenas um conjunto de hipóteses baseadas em aproximações, como já foi dito na introdução desta tese, não foram realizadas análises superficiais cujo objetivo fosse a validação do modelo de filme dirupto, e também o estudo de como este depende dos parâmetros experimentais. Existe a possibilidade que, dependendo do sistema e do método de preparação, o filme dirupto possa ter uma espessura muito diferente dos 3 nm estimados. A análise feita aqui serve principalmente para tentar verificar se o modelo é plausível, baseando-se nos resultados de outros pesquisadores.

Um detalhe muito importante sobre as medidas de MFA que não foi considerado nos trabalhos examinados até o momento, foi o tempo de que leva para o microscópio varrer a amostra e gerar a imagem. Esta particularidade foi ressaltada no trabalho de Sawai e colaboradores, [75], que investigou a corrosão de ligas de placas positivas de baterias chumbo ácido, utilizando para isso medidas eletroquímicas potencioestáticas e MFA *in situ*. Este estudo foi realizado da seguinte forma: o eletrodo era inicialmente mantido polarizado por 30 s em um potencial 40 mV anódico em relação ao equilíbrio Pb/PbSO₄ (nesta etapa ocorria a oxidação do Pb a PbSO₄), sua superfície era então analisada por MFA, e depois mantido 30 s polarizado em um potencial catódico em relação ao equilíbrio Pb/PbSO₄ (etapa na qual deveria ocorrer a redução do PbSO₄ formado). O valor do sobrepotencial catódico era alterado em distintos experimentos. Neste trabalho, os autores demonstraram, através de medidas *in situ*, que para baixos sobrepotenciais catódicos (20 mV), o sulfato de chumbo formado não era reduzido, o que levava à passivação do eletrodo em apenas alguns ciclos. À medida que se aumentou o sobrepotencial (outros valores testados foram 80 e 200 mV) aumentou-se também a quantidade de sulfato de chumbo foi recuperada. O sobrepotencial catódico de 80 mV não reduz totalmente o filme de PbSO₄, produzindo um filme estacionário que deve ser poroso, segundo os autores. E no caso de 200 mV catódico, grande parte do filme é reduzido, como pode ser visto na Figura 28.

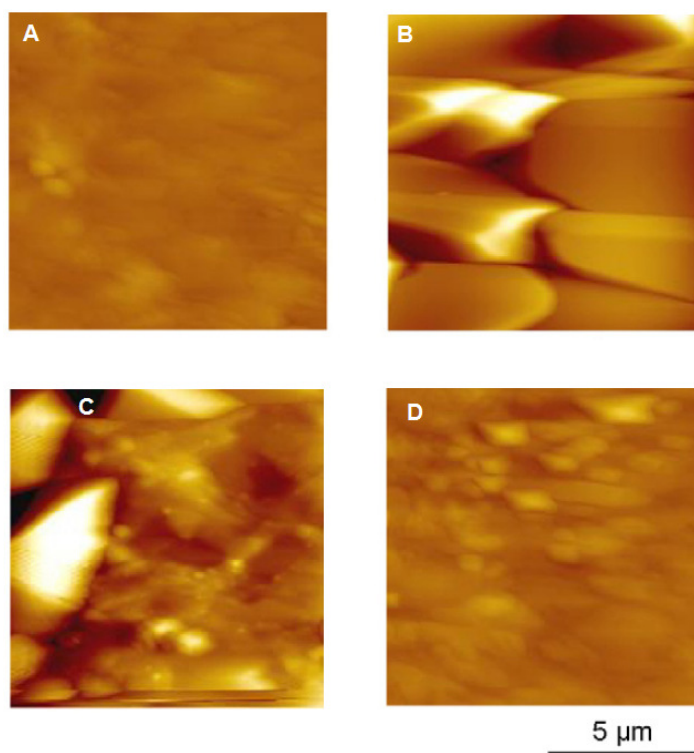


Figura 28 - (A) Eletrodo de chumbo mantido imerso em solução de ácido sulfúrico e mantido num potencial catódico em relação ao equilíbrio Pb/PbSO_4 . (B) Eletrodo após ter sido crescido o filme de PbSO_4 e em seguida submetido a sobrepotencial catódico de 20 mV. (C) Eletrodo após tentativa de se reduzir o filme num sobrepotencial de 80 mV. (D) Eletrodo após tentativa de se reduzir o filme num sobrepotencial de 200 mV.

Comparando as imagens da Figura 28, apenas num sobrepotencial de 200 mV (Figura 28D) o filme foi reduzido quase que totalmente.

Como dito anteriormente, neste trabalho os autores chamam a atenção para um detalhe importante: durante o período em que o MFA realiza uma varredura o sistema continua sofrendo modificações. Por isso, os trabalhos citados até o momento [62, 69, 72, 75] só apresentaram resultados em condições estacionárias ou próximas disso (ou seja, onde a natureza do sistema não varia com o tempo, ou varia muito lentamente comparada com o intervalo de análise do mesmo). No caso do trabalho de Sawai, o tempo para a aquisição de uma imagem era de aproximadamente 1 min.

Para o estudo de filmes voltamétricos, que é um caso transiente, o tempo de geração de uma imagem deve ser considerado.

Uma forma de se contornar esse problema é realizando experimentos eletroquímicos a taxas muito baixas, e levar em conta o fato de que o sistema em

observação no início da aquisição da imagem de MFA não é o mesmo que aquele ao seu término.

Vermesan e colaboradores [76], estudando a influência de agentes nucleantes (normalmente utilizados em placas negativas de baterias chumbo ácido), analisaram a variação da morfologia de eletrodos de chumbo em ácido sulfúrico 5 M durante voltametrias cíclicas, utilizando microscopia de força atômica *in situ*. Os autores utilizaram um valor muito baixo de velocidade de varredura (0,17 mV/s), de tal maneira que o período de tempo necessário para se gerar uma imagem de MFA não fosse muito relevante no registro da variação da morfologia da amostra.

O esquema geral de como foi realizado o experimento eletroquímico e as medidas de MFA no trabalho de Vermesan é resumido esquematicamente na Figura 29. Nesta figura se podem ver dois gráficos, o superior é um gráfico que mostra a variação do potencial ao qual é submetido o eletrodo de chumbo ao longo do tempo. Inclusive com as distintas etapas (preparação, oxidação, redução, etc.) especificadas. Na imagem inferior está a resposta em corrente do sistema ao potencial aplicado, onde o pico positivo de corrente indica a formação de PbSO_4 e o pico negativo a sua redução. Foram realizadas análises morfológicas por MFA durante a voltametria, sendo que as regiões de potencial onde cada uma das imagens foi gerada estão marcadas na curva de corrente da Figura 29 (e também o número das figuras onde serão mostradas tais imagens). Estas imagens serão apresentadas posteriormente.

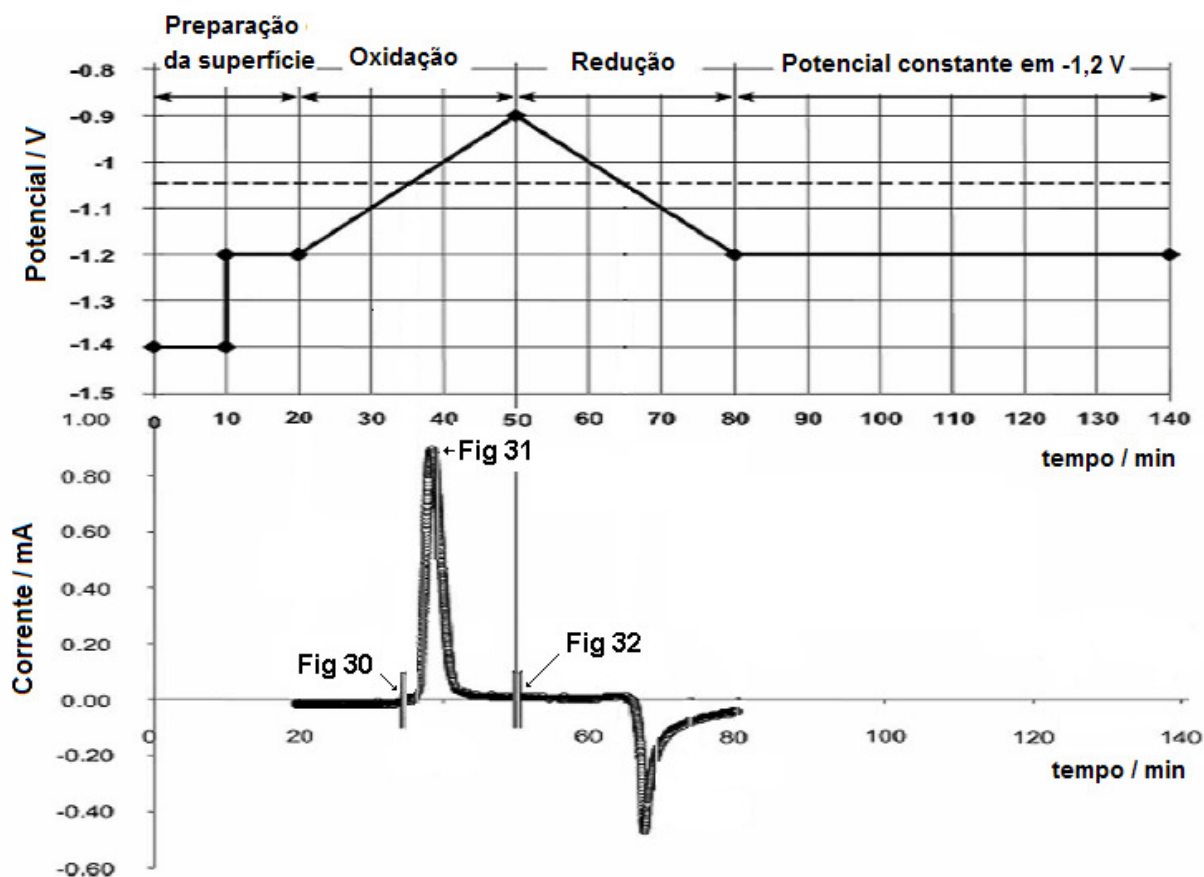


Figura 29 - Esquema do experimento eletroquímica realizado no trabalho de Vermesan e colaboradores [76], e as regiões de potencial onde foram realizadas as varreduras de MFA e adaptado do mesmo trabalho [76].

Para o experimento, o eletrodo de trabalho de chumbo puro foi inicialmente mantido polarizado numa região onde ocorre a redução do Pb^{2+} , para garantir que a princípio só houvesse chumbo metálico (lembrando que todo o experimento foi realizado em atmosfera de Ar). A imagem mostrada na Figura 30 foi obtida antes do início da formação do pico, no local indicado na Figura 29.

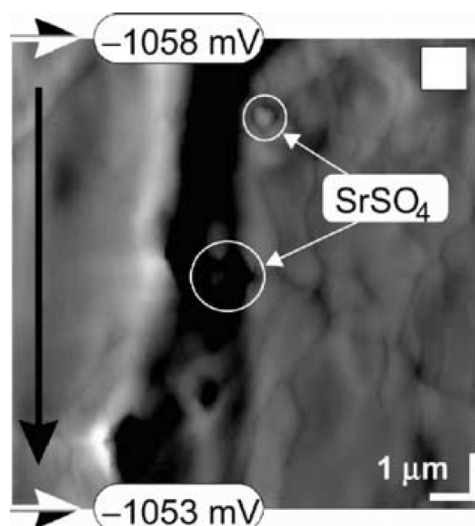


Figura 30 - Imagem de MFA de um eletrodo de Pb mantido numa região de potencial onde não ocorre a formação do filme de PbSO₄, indicada na Figura 29. Retirada de [76].

Podem ser vistos na imagem da Figura 30 os valores do potencial do eletrodo de trabalho no início (parte superior) e ao final (parte inferior) do processo de geração da imagem, ou seja, a imagem foi iniciada no momento em que o potencial do eletrodo de chumbo era de -1058 mV (medido contra eletrodo de Hg/Hg₂SO₄) e concluída em -1053 mV. Esta foi a forma que os autores utilizaram para relacionar, em uma imagem, o tempo de varredura do MFA e o transiente de potencial. Devido à baixa velocidade de varredura, a imagem foi toda ela gerada em uma região mais catódica que o potencial de equilíbrio Pb/PbSO₄.

Como o objetivo do trabalho era estudar a influência de agentes nucleantes na oxidação do Pb a PbSO₄, os autores escolheram uma região onde fossem visíveis partículas de SrSO₄ (marcadas na Figura 30).

A imagem vista na Figura 31 foi feita após o pico de corrente do voltamograma, ou seja, após o recobrimento da superfície do eletrodo pelo filme de PbSO₄.

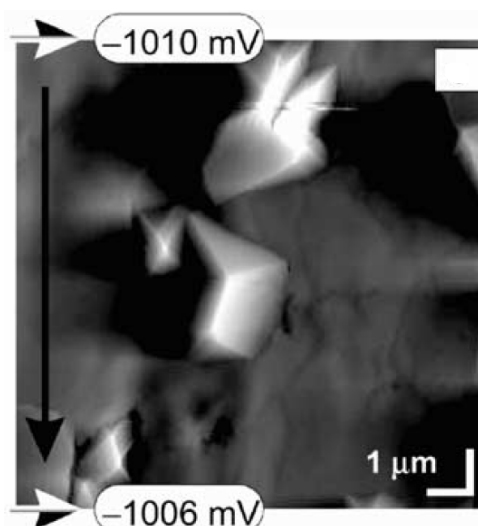


Figura 31 - Imagem de MFA de um eletrodo de Pb mantido numa região de potencial logo após o pico de corrente de formação do filme de PbSO_4 , indicada na **Figura 29**. Retirada de [76].

É possível ver que grandes cristais de PbSO_4 se formaram sobre as partículas de SrSO_4 , mas a região no canto inferior direito da imagem, permanece praticamente idêntica à da Figura 30, indicando que mesmo após o pico de formação do PbSO_4 , a superfície do chumbo permanece com a mesma aparência. Cabe salientar que a velocidade de varredura utilizada no trabalho de Vermesan [76], é de $0,17 \text{ mV/s}$ (10 mV/min), e que a velocidades tão baixas os filmes crescidos devem se assemelhar a filmes potenciostáticos.

A imagem mostrada na Figura 32 é do eletrodo no potencial superior anódico, após aproximadamente 10 minutos depois de passado o pico de formação do PbSO_4 , portanto, que corresponde a uma quantidade muito maior de filme formado.

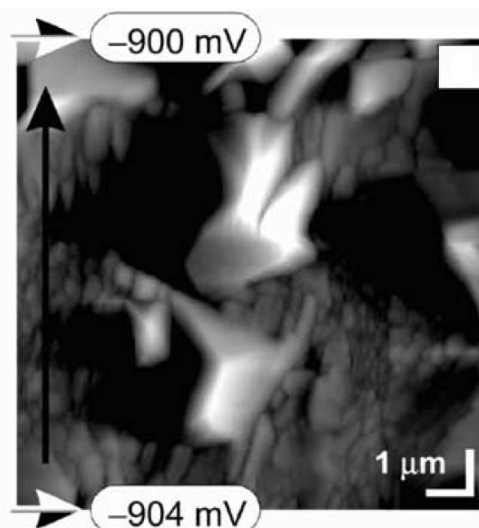


Figura 32 - Imagem de MFA de um eletrodo de Pb mantido numa região de potencial bem após o pico de corrente de formação do filme de PbSO_4 , indicada na Figura 29. Retirada de [76].

Nesta figura é possível verificar uma mudança evidente na morfologia da superfície do eletrodo de chumbo, comparando-a com aquela vista na Figura 30 (superfície de chumbo metálico). As regiões onde antes se via o substrato, ao redor dos grandes cristais no centro, agora estão cobertas por pequenos cristais escarpados. Estes cristais parecem manter um contato físico com a superfície do eletrodo (bem como os grandes cristais centrais). Isto permite supor que sob os cristais salientes observados na Figura 32 exista uma estrutura ininterrupta de PbSO_4 que os interconecta. O filme ininterrupto de PbSO_4 não foi verificado na imagem da Figura 31 possivelmente devido a sua pequena espessura (como já foi discutido anteriormente) e também pela presença de partículas nucleantes que concentraram a formação do PbSO_4 em alguns pontos da superfície. Os pequenos cristais observados na Figura 32 podem ter se formado por seguidos processos de crescimento e ruptura parcial do filme, pois, como já foi mostrado anteriormente, o PbSO_4 formado eletroquimicamente pode ser uma estrutura defeituosa, com vacâncias [72] que mesmo recobrendo a superfície ainda permite que a oxidação do chumbo continue mesmo que a uma taxa pequena [47].

Considerando todo o item de revisão bibliográfica, a principal conclusão a que se chega até o momento é que há uma deficiência em praticamente todos os trabalhos onde são apresentadas imagens de MEV, nas informações sobre a preparação de amostras para as análises.

Notou-se também que em alguns casos a análise das imagens é

demasiadamente subjetiva, permitindo interpretações distintas daquelas apresentadas nos trabalhos.

Também foi possível verificar que a MFA *in situ* é uma técnica muito eficiente para o estudo de filmes formados eletroquimicamente sobre metais, inclusive para o caso do PbSO_4 . Os resultados encontrados na literatura que utilizam esta técnica, apesar de aparentarem boa concordância com a teoria de filme disrupto, não foram planejados com o intuito de se verificar a estrutura do filme de PbSO_4 crescido sobre Pb efetivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os eletrodos sobre os quais foram crescidos os filmes de PbSO_4 foram cilindros de chumbo (99,98% de pureza), com 8 mm de diâmetro. Estes cilindros foram embutidos em resina epóxi para isolar a área lateral do eletrodo, de tal maneira que apenas a secção transversal do mesmo, um círculo de $0,5 \text{ cm}^2$, ficasse exposta. O contato elétrico externo do eletrodo foi feito através de uma haste de cobre, soldada ao eletrodo de chumbo (com liga Sn-Pb). A resina de embutimento foi aplicada de tal forma a isolar também a região da solda. Uma representação esquemática do eletrodo é mostrada na Figura 33, que se encontra no item 3.2 (esta Figura foi colocada adiante, pois também ilustra o experimento de corrosão atmosférica do chumbo, que será descrita no item 3.2).

Antes de cada experimento eletroquímico a superfície do eletrodo deve ser limpa e aplainada. Por isso, diferentes métodos para se produzir superfícies planas de chumbo foram testados e serão descritos separadamente no subitem seguinte, por questão de ordem. Os eletrodos submetidos aos diferentes tratamentos foram analisados, por MEV, quanto à qualidade das suas superfícies e também frente a medidas eletroquímicas.

As análises morfológicas superficiais foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Phillips, modelo XL30. Este equipamento, além de detectores de elétrons secundários e retroespalhados, também possui um sistema de detecção de raios X do tipo EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) [18], para análises de composição química. Para as análises de MEV os eletrodos foram serrados paralelamente à do filme, de tal maneira a se produzir um disco com o diâmetro do eletrodo e com cerca de 2 mm de altura. As amostras foram então cobertas com ouro para evitar o acúmulo de cargas elétricas (no caso de amostras com superfícies dielétricas).

Para as medidas eletroquímicas convencionais foram utilizadas células padrões para quatro eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra eletrodo e quarto eletrodo auxiliar) com entradas para gás nitrogênio. As soluções foram preparadas com água deionizada e ácido sulfúrico P.A. marca MERCK. Os eletrodos de referência foram confeccionados com mercúrio 99,9% P.A. da SYNTH, sulfato de mercúrio (I) MERCK e solução de ácido sulfúrico na mesma densidade que a usada na respectiva célula eletroquímica. O contra eletrodo em todos os

experimentos foi uma folha de platina com 4 cm² de área, para garantir que a corrente elétrica não fosse limitada pela reação no contra eletrodo.

Antes das medidas eletroquímicas, a solução foi desaerada, para remoção do O₂ dissolvido, com fluxo de gás N₂ (99,996% de pureza) [77].

O controle do potencial do eletrodo de trabalho e a aplicação da corrente foram feitos por um bipotenciostato/galvanostato PINE, modelo AFCBP1. Os registros tanto do potencial do eletrodo de trabalho quanto da corrente elétrica circulante foram feitas por um conversor analógico digital marca FLUKE, modelo NetDAQ Logger 2640A, controlado por computador.

A seguir serão apresentados os diferentes métodos de limpeza e aplainamento dos eletrodos.

3.1 LIXAMENTO E POLIMENTO DOS ELETRODOS

Diferentes métodos foram testados para tratamento prévio da superfície dos eletrodos de chumbo antes das medidas eletroquímicas e análises morfológicas.

Os métodos serão descritos nos parágrafos a seguir e serão referidos posteriormente pelas letras (a, b, c, d).

- a) No primeiro método o eletrodo foi lixado manualmente com lixas gradativamente mais finas (lixas d'água da marca 3M) desde a número 100 até a número 2500, utilizando água deionizada para o enxágüe e lubrificação da superfície. O lixamento foi efetuado sempre num mesmo sentido em relação à lixa, mudando sempre a posição do eletrodo, de tal modo que o mesmo não passasse mais que uma vez sobre a mesma região da lixa (para tentar diminuir as incrustações de partículas abrasivas). Em seguida o eletrodo foi polido (em manta de polimento marca Buhler, para polimentos gerais) até alumina 0,05 µm.
- b) Neste método o eletrodo foi submetido a um processo idêntico ao descrito em (a) e após o polimento final ele foi ainda submetido a um ataque químico brando com uma solução específica para preparação de superfícies de chumbo [78] (16 partes de água deionizada, 3 partes de ácido acético glacial e 4 partes de ácido nítrico, em volume). O eletrodo permaneceu imerso nesta solução por 2 minutos.

- c) Entre cada uma das lixas, o eletrodo foi submetido a um ataque químico agressivo, também com uma solução apropriada (5 partes de água deionizada, 2 partes de ácido acético, 2 partes de ácido nítrico e 2 partes de peróxido de hidrogênio 30%, em volume, aplicada à superfície do eletrodo com uma mecha de algodão, esfregando-a), em seguida foi polido até alumina 0,05 μm e novamente sujeito a um ataque químico brando, como o descrito em (b), mas desta vez por apenas 30 s.
- d) No último tipo de procedimento, o eletrodo foi tratado de forma quase idêntica àquela descrita em (c) (com os lixamentos e ataques químicos alternados), porém sem o polimento e sem o ataque químico final.

Todos os procedimentos descritos acima foram realizados ao ar (ou seja, sem controle da atmosfera), à temperatura ambiente e ao fim de cada um deles o eletrodo foi seco com papel absorvente, pelas bordas, sem esfregar a superfície.

3.2 INFLUÊNCIA DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA NA MORFOLOGIA OBSERVADA DE ELETRODOS DE Pb

De um modo geral, os eletrodos submetidos a procedimentos eletroquímicos devem ser enxaguados e secos antes de serem levados ao MEV para análise morfológica. Neste processo ficam expostos ao ar cobertos com uma película de líquido por certo períodos de tempo. Com o intuito de se verificar possíveis interferências deste procedimento nas observações dos eletrodos por MEV, foi realizado o seguinte experimento: diferentes eletrodos foram mantidos por distintos períodos de tempo cobertos por uma gota de água (ou solução de ácido sulfúrico 4,6 M), secos (com papel absorvente, sem esfregar a superfície) e em seguida levados ao MEV. Um esquema do experimento é mostrado na Figura 33.

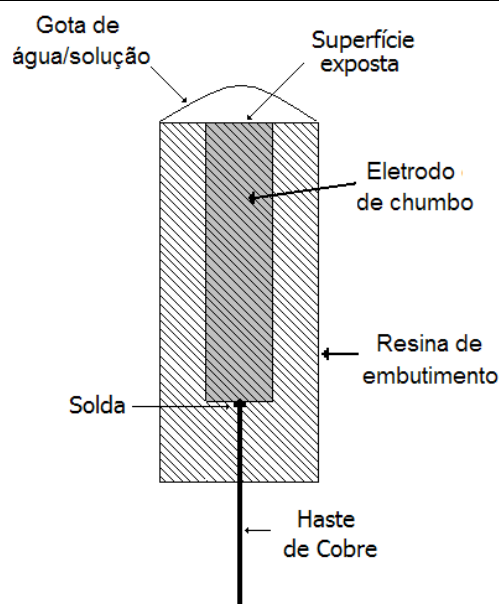


Figura 33 - Representação esquemática de eletrodo típico de chumbo, embutido em resina epóxi, sob uma gota de água/solução.

A Figura 33 mostra um eletrodo típico, utilizado na maioria dos experimentos, mas na configuração utilizada para preparar a amostra para se avaliar a corrosão atmosférica em distintas condições. Este experimento, que foi descrito logo acima, foi realizado tanto ao ar quanto em atmosfera de N_2 (livre de oxigênio).

3.3 EXPERIMENTOS COM SUBSTITUIÇÃO DO ELETRÓLITO MANTENDO A POLARIZAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

Como será mostrado no item de Resultados e Discussões, para a preparação de algumas amostras de filme de $PbSO_4$ formado eletroquimicamente sobre Pb, houve a necessidade de se trabalhar em atmosfera livre de O_2 , ou seja, após o crescimento eletroquímico do filme o eletrodo deveria ser enxaguado com água deionizada e seco, tudo sem a presença de O_2 . Para isso desenvolveu-se uma célula eletroquímica com adaptações necessárias para atender aqueles requisitos.

A tampa desta célula foi feita com borracha de silicone, que além de quimicamente inerte também é flexível, de tal maneira que os diâmetros para a entrada dos diferentes eletrodos e outros acessórios puderam ser feitos com diâmetro levemente inferior que o dos eletrodos e afins, e desta forma vedar a célula à entrada de ar.

Além de entrada para o eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de

referência, típicos de células convencionais, também foram incluídos: um quarto eletrodo (para auxiliar na introdução polarizada do eletrodo de trabalho), entrada e saída de N_2 (para manter uma pressão positiva de N_2 dentro da célula e evitar a entrada de ar), um borbulhador (para se injetar N_2 na solução de ácido, desoxigenando-a), um tubo em “U” apontando para a superfície do eletrodo (para enxágüe do eletrodo pela injeção de água deionizada e desoxigenada e secagem do mesmo, pela injeção de N_2) e um tubo para entrada de eletrólito. Tudo isso montado em um recipiente de vidro onde foi adaptada uma válvula no fundo, para se realizar a retirada de eletrólito e/ou água de enxágüe.

Na Figura 34 é possível ver uma representação simplificada da célula descrita acima.

Para se retirar o ar da célula e garantir que o experimento era realizado na ausência de O_2 procedeu-se da seguinte forma: a célula foi preenchida até o máximo do seu volume, de tal maneira a não haver espaço entre eletrólito e a tampa para acúmulo de ar. Em seguida introduziu-se o eletrodo de trabalho (polarizado). Injetou-se N_2 na célula concomitantemente com a retirada lenta do eletrólito pela válvula no fundo da célula, deste modo o volume entre a superfície do eletrólito e a tampa da célula foi ocupado por N_2 . Durante a execução da medida eletroquímica, enxágüe e secagem do eletrodo foi mantida uma pressão positiva de N_2 na célula.

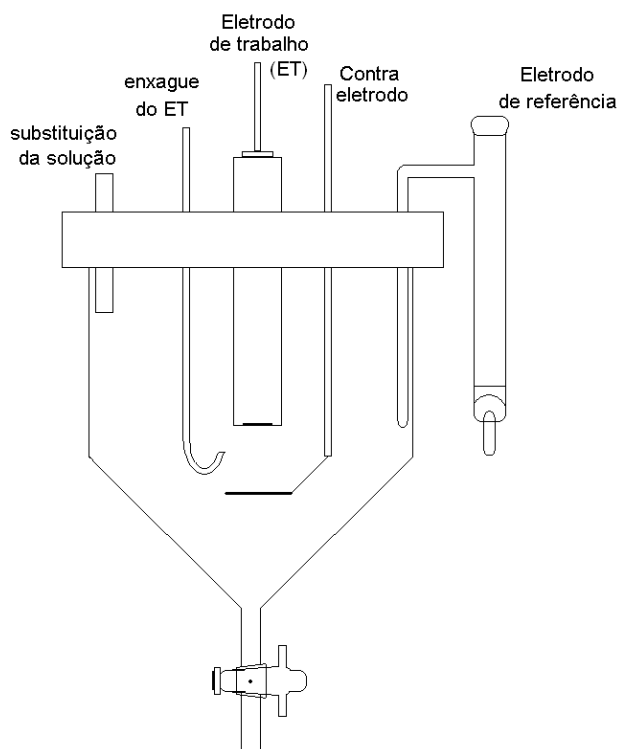


Figura 34 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos com substituição da solução eletrolítica mantendo a polarização do eletrodo de trabalho.

Em um dos experimentos foi necessário realizar a substituição da solução de ácido sulfúrico por uma de sulfato de sódio, mantendo a polarização do eletrodo. Isso foi realizado simplesmente injetando a solução de sulfato de sódio lentamente pelo tubo próprio na tampa da célula, e retirando a de ácido pela válvula ao fundo.

Para determinar o volume mínimo de solução substituinte, necessário para garantir a troca completa de eletrólitos, foi realizado o seguinte experimento prévio: A célula foi preenchida com a quantidade usual de ácido sulfúrico 4,6 mol/l e iniciou-se a substituição gradual desta solução por água deionizada. As vazões de entrada de água e saída de eletrólito foram controladas para que não houvesse uma variação significativa no nível de eletrólito dentro da célula. Foi então monitorada a condutividade da solução que deixava a célula ao longo do tempo. A condutividade da água deionizada utilizada foi de $0,5 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ e após 6 l de água deionizada a condutividade medida da corrente de líquido que deixa a célula atingiu um valor mínimo e constante de $55 \mu\text{S}/\text{cm}^2$, que se manteve até um total de 20 l de água utilizado. Provavelmente devido à solução do eletrodo de referência, que, apesar de se utilizar uma camisa com ponta de vidro sinterizado para minimizar a saída de

ácido do ER, ainda devia causar alguma “contaminação”. Desta forma determinou-se que eram necessários no mínimo 6 l água deionizada, colocados lentamente, para que se tivesse uma substituição completa da solução de ácido da célula. Para garantir que toda a solução adsorvida na superfície do eletrodo de trabalho também fosse removida (por difusão), optou-se por trabalhar com 10 l de substituição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro conjunto de resultados que serão apresentados e discutidos são aqueles referentes à preparação inicial do eletrodo, pois a limpeza e aplainamento do eletrodo por um lixamento mecânico é a primeira etapa na sequência de passos necessários para o estudo morfológicos de filmes eletroquímicos.

Os métodos propostos, e descritos no item 3.1, são baseados em trabalhos similares encontrados na literatura, mas com algumas adaptações. Os motivos destas adaptações ficarão claros ao analisar os resultados obtidos nos experimentos de análise morfológica, que serão apresentados no item 4.1.

O objetivo dos métodos de pré-tratamento testados foi produzir superfícies de chumbo planas, com a menor rugosidade possível, para que as análises em MEV posteriores fossem mais fáceis e também já prevendo possíveis análises futuras de MFA. Mas sabe-se ainda que o resultado de experimentos eletroquímicos depende do tratamento da superfície do eletrodo. Por isso os eletrodos submetidos aos diferentes pré-tratamentos foram submetidos a medidas de voltametrias cíclicas. Logo, os métodos de pré-tratamento testados foram julgados não só pelo nível de rugosidade dos eletrodos observados por MEV, mas também pelas respostas a medidas eletroquímicas, principalmente no quesito reprodutibilidade.

Além desta questão do pré-tratamento outro detalhe experimental a ser estudado antes do estudo da morfologia do filme de PbSO_4 é a preparação das amostras para as análises morfológicas propriamente ditas.

Como mencionado no item da Revisão Bibliográfica, uma amostra preparada eletroquimicamente para ser analisada em MEV (ou qualquer outra técnica *ex situ*) passa por várias etapas intermediárias desde a sua retirada da solução até a sua análise propriamente dita.

Logo o resultado final é a soma dos efeitos do experimento eletroquímico e os fenômenos físicos que são inerentes às etapas intermediárias do preparo da amostra. Um entendimento e uma boa descrição destes fenômenos, de como eles podem modificar a morfologia da amostra e também até que ponto estas modificações são relevantes para uma dada análise são de suma importância para a credibilidade de um trabalho experimental.

Como o objetivo deste trabalho é, em parte, tentar adequar a preparação de amostras eletroquímicas para serem estudadas de forma *ex situ*, levando em

consideração os fenômenos intermediários passíveis de causar modificações nas amostras, foram realizados estudos sobre a interferência da corrosão atmosférica do chumbo e também a do enxágüe da amostra, na morfologia do filme visto. Estes resultados serão apresentados no item 4.2 e 4.3 respectivamente.

Os resultados dos experimentos cujo objetivo foi estudar a morfologia do filme de PbSO_4 e se extrair informações quantitativas sobre os filmes voltamétricos preparados serão apresentados na seqüência, no item 4.4, depois de estabelecida a definição da metodologia.

4.1 RESULTADOS DOS DIFERENTES TIPOS DE PRÉ-TRATAMENTO SUPERFICIAL

A Figura 35 mostra imagens de um eletrodo preparado pelo método descrito em 3.1 (a) (lixamentos sucessivamente mais finos, seguido de polimento com pasta de alumina). A imagem da B é uma magnificação da região marcada por um retângulo na imagem A.

As grandes manchas negras vistas na imagem “A” da Figura 35 são partículas de carvão de silício da lixa, como pode ser verificado pela análise de raios X. O espectro de raios X, também mostrado na Figura 35 mostra os picos característicos do carbono e do silício. Nos pequenos cristais brancos, vistos espalhados por toda a superfície de ambas as imagens (mas com mais nitidez na imagem B) foi identificado alumínio, indicando que estes cristais são de alumina, da pasta de polimento. Se não fossem pelas incrustações, a superfície do chumbo, vista nas imagens, estaria com poucas irregularidades e bem plana, no nível de magnificação observado.

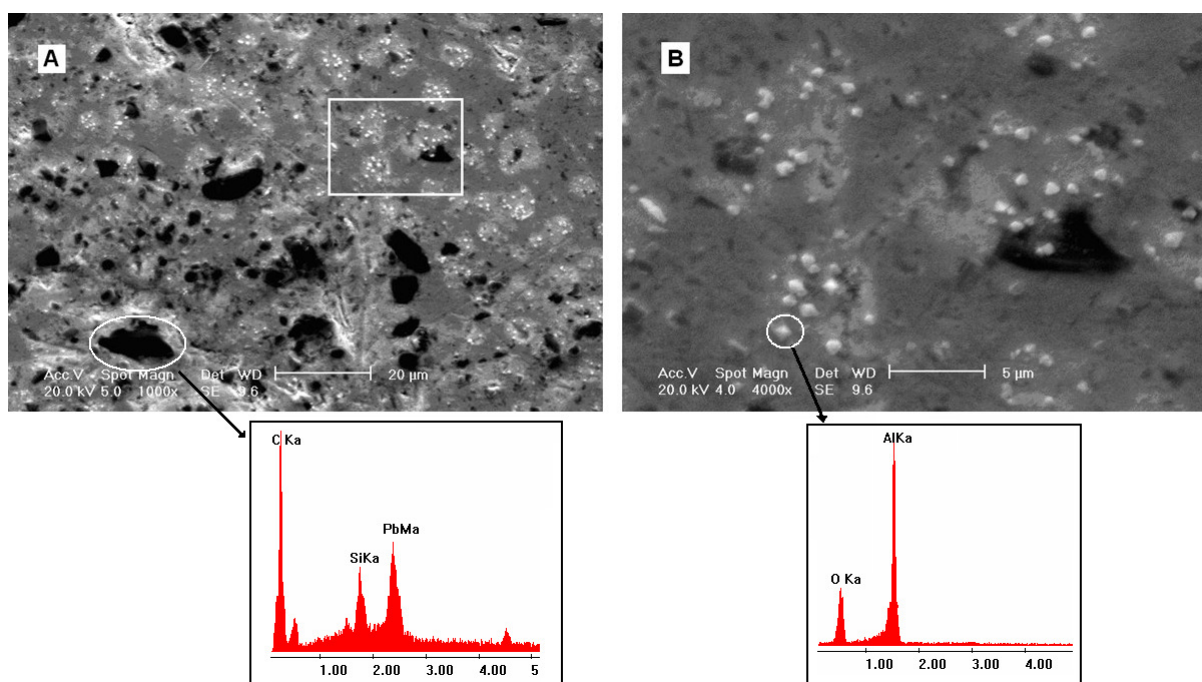


Figura 35 - Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em 3.1 (a) (lixamentos sucessivamente mais finos e polimento com pasta de alumina até 0,05 µm). A imagem da direita é uma ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 µm e na da direita mede 5 µm. O espectro de raios X das partículas incrustadas também são mostrados na figura.

]

Com a intenção de retirar as partículas da lixa e da pasta de polimento da superfície do eletrodo, o mesmo foi submetido a um ataque químico posterior ao polimento, cuja função é oxidar e dissolver a camada superficial do chumbo liberando as partículas abrasivas por gravidade ou arraste. As imagens da Figura 36 mostram a superfície do eletrodo submetido ao tratamento descrito em 3.1 (b) (que é idêntico ao 3.1 (a) mais um período de imersão de 2 min em solução de água deionizada, ácido nítrico e ácido acético 16:4:3) no item de Materiais e Métodos.

Como pode ser visto, as partículas de lixa permanecem presas à superfície, e pelo tamanho, correspondem a lixas entre 600 e 1200 mesh. Isso mostra que o ataque químico após o polimento não resolve o problema de incrustações das grandes partículas das lixas. Também é possível observar Figura 36 (mais nitidamente na imagem B) que a superfície do chumbo ficou bastante irregular, com buracos da ordem de 1 µm. O que, provavelmente, foi uma consequência do prolongado tempo de ataque químico.

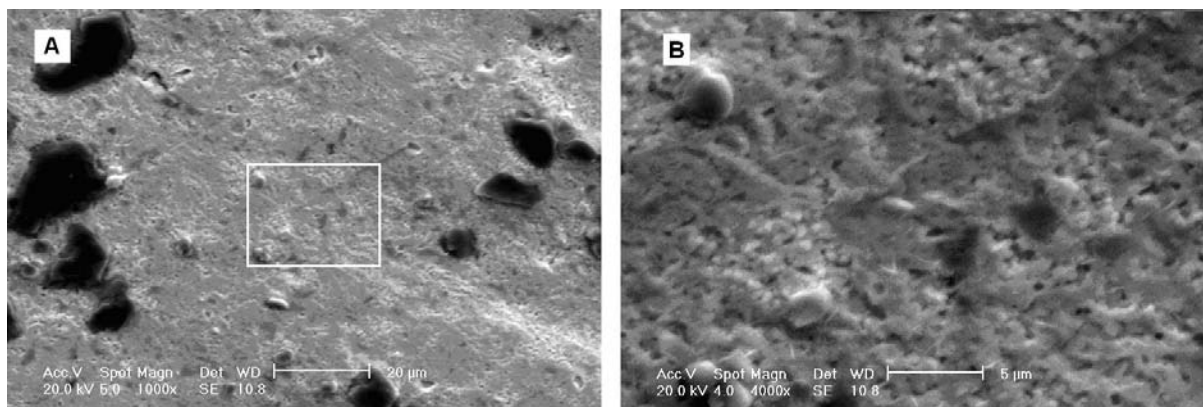


Figura 36 - Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em 3.1 (b) (lixamentos sucessivamente mais finos, polimento com pasta de alumina até 0,005 µm e imersão por 1 min numa solução de água deionizada, ácido acético e ácido nítrico 16:3:4). A imagem da direita é uma ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 µm e na da direita mede 5 µm.

Para tentar evitar os problemas observados foi testado o método de preparo de superfície descrito em 3.1 (c) (lixamentos sucessivamente mais finos, alternados com ataque químico, polimento com alumina e finalizando com ataque químico brando por 30 s).

Na Figura 37 são mostradas imagens da superfície de um eletrodo submetido a este tratamento.

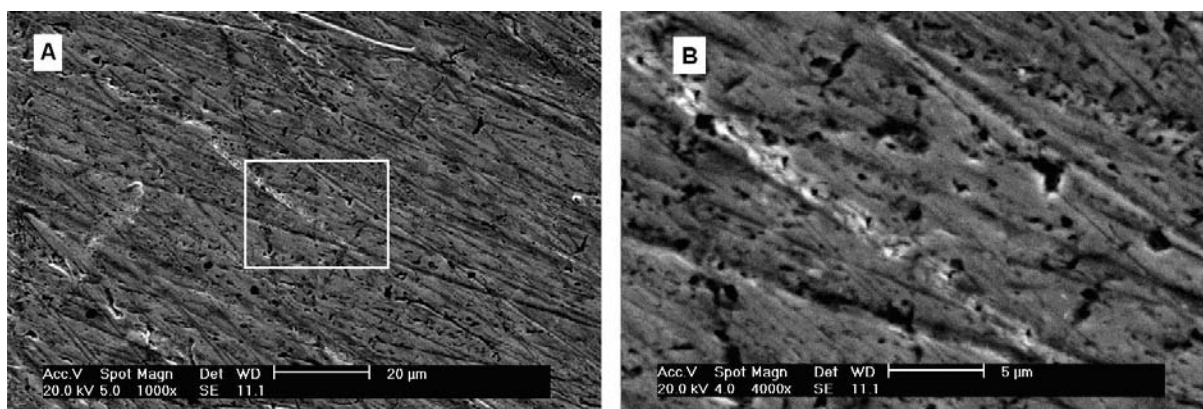


Figura 37 - Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em (c) (alternando lixamentos e ataques químicos por *swab*, polimento e ataque químico final também por *swab*). A imagem da direita é uma ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 µm e na da direita mede 5 µm.

As incrustações das partículas já não são mais visíveis, pois, como dito anteriormente, o ataque químico agressivo oxida e dissolve o chumbo superficial, e arranca as partículas de lixa incrustadas, em cada uma das etapas. O ataque químico brando e de curta duração, aplicado após o polimento, remove as partículas da pasta de alumina, mas sem gerar muitas irregularidades na superfície.

Como dito acima, além de produzir uma superfície com baixa rugosidade, o método de preparação do eletrodo deve ser aplicável a medidas eletroquímicas. Por isso, um eletrodo submetido ao pré-tratamento (c), que dentre todos os métodos testados até esse momento foi o que produziu a superfície mais homogênea e plana, foi submetido a voltametrias cíclicas em ácido sulfúrico. Nessa experiência foi analisada a reprodutibilidade dos resultados obtidos, e comparados com a de outros experimentos encontrados na literatura.

A voltametria foi realizada da seguinte forma: o eletrodo foi introduzido polarizado, com o auxílio de um quarto eletrodo, na solução de ácido sulfúrico, no potencial de -1,2 V e mantido assim por 5 minutos. Nesta região de potencial se espera que os filmes anódicos que eventualmente tenham se formado devem ser reduzidos, de tal forma que ao final destes 5 minutos a superfície do eletrodo deve ser apenas chumbo metálico.

A Figura 38 mostra um conjunto típico de resultados para diferentes voltametrias realizadas. Entre uma medida e outra o eletrodo foi retirado da solução, e submetido ao processo de preparo da superfície, iniciando o lixamento na lixa 2500.

O eletrodo foi introduzido na solução de ácido polarizado no potencial inicial ($E_i = -1,2$ V), mantido neste potencial por 10 min (t_i) para redução do filme de PbO que se forma durante o enxágüe. O potencial era então varrido até -0,7 V (E_λ) com velocidade $v = 20$ mV/s, em seguida até -1,3 V (E_f). O pico anódico de corrente se refere à formação do PbSO₄ e o catódico à sua redução. Integrando-se a corrente no tempo se tem o valor da carga, que é diretamente proporcional ao volume de filme formado. O fato de se reduzir apenas uma fração do filme formado é um dos indícios da ruptura do filme de PbSO₄, e é um fato observado quase sempre no sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄ (com exceção para velocidades de varredura catódica muito baixas) [52].

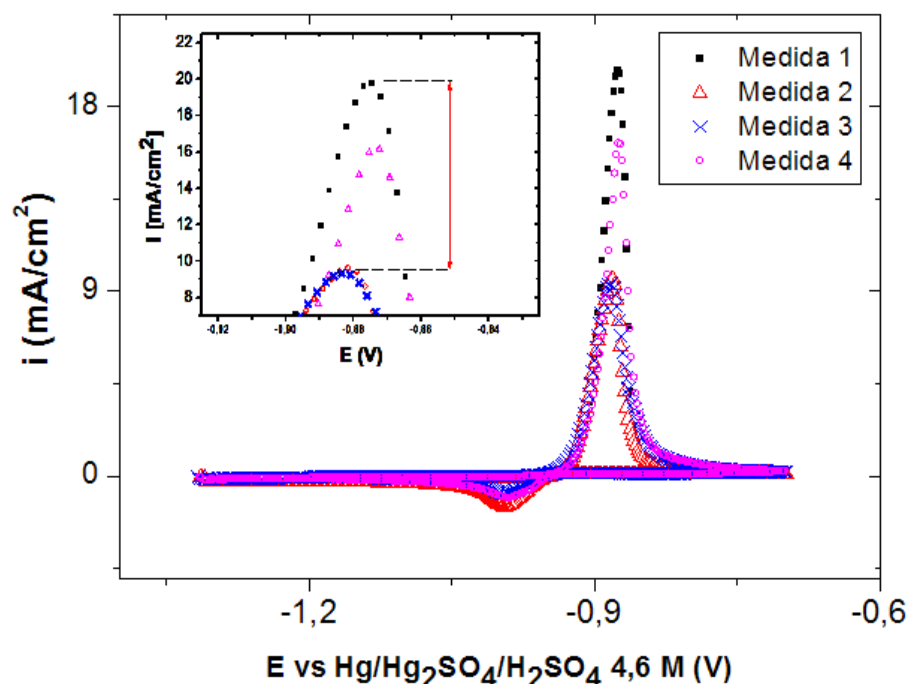


Figura 38 - Curvas de $i \times E$ para um eletrodo de chumbo submetido ao pré-tratamento descrito no item 3.1 (c), com $E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V, $E_f = -1,3$ V e $v = 20$ mV/s. Entre cada uma das medidas o eletrodo foi submetido novamente ao pré-tratamento, partindo da lixa 2500. No canto superior esquerdo é o visto em detalhe a região dos picos anódicos.

Os valores de corrente máxima no pico anódico ($i_{p,A}$) apresentaram uma variação de mais de 100 % entre os diferentes experimentos (como pode ser visto no detalhe no canto superior esquerdo da figura), o que é uma reprodutibilidade muito baixa mesmo para metais como chumbo.

Vários trabalhos mostraram que submetendo o eletrodo de chumbo a diversos ciclos de formação e redução do filme de PbSO₄ é possível melhorar muito a reprodutibilidade do mesmo, pois se acredita que isso “estabiliza” a superfície, atingindo reprodutibilidade na ordem de 5 % para eletrodos de chumbo lixados previamente [52, 79, 80].

Este método também foi testado em eletrodos submetidos ao pré-tratamento (c) para verificar a sua influência na reprodutibilidade e se comparar com os resultados de outros autores [52]. Após o pré-tratamento o eletrodo foi introduzido polarizado catodicamente na solução de ácido sulfúrico e submetido a diferentes ciclos entre os potenciais citados acima, sendo que após um ciclo completo o eletrodo não era retirado da solução, e sim mantido em E_f ($= -1,3$ V) por 10 min para

total redução do filme de PbSO_4 , e então se iniciava uma nova varredura. O resultado deste experimento pode ser visto na Figura 39.

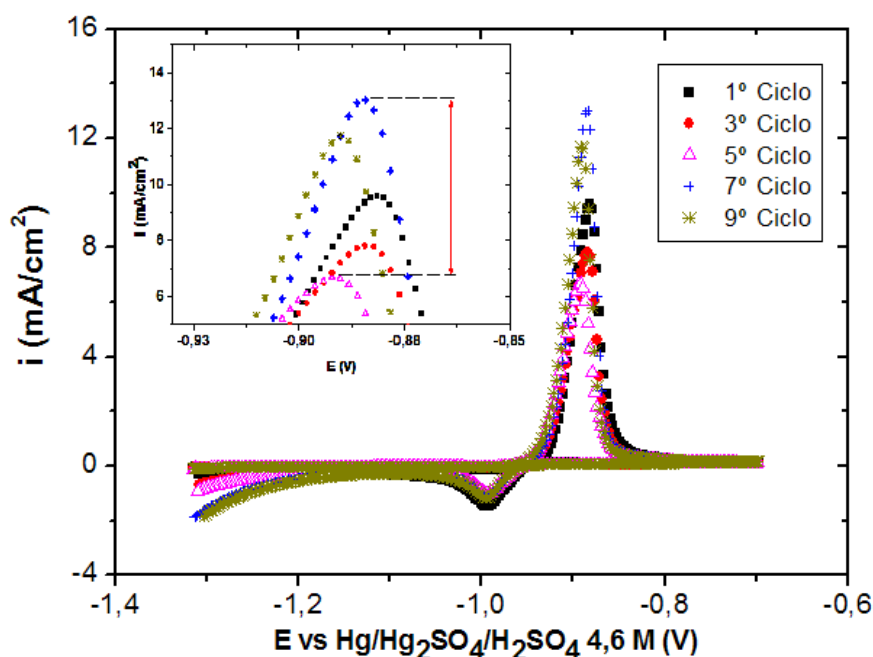


Figura 39 - Voltamogramas de um eletrodo de chumbo em ácido sulfúrico. Eletrodo polido e submetido a ataque químico prévio. Introduzido polarizado em $E_i = -1,2$ V, mantido por 10 min, velocidade de varredura $v = 20$ mV/s, $E_\lambda = -0,7$ V, $E_f = -1,3$ V. Entre uma varredura e outra o eletrodo era mantido na solução, polarizado por 10 min em E_f . No canto superior esquerdo é o visto em detalhe a região dos picos anódicos.

De forma similar ao verificado na Figura 38, no caso da Figura 39 também se observa grande variação nos valores de $i_{p,A}$ e na carga do filme formada, da ordem de 95 % e 40 %, respectivamente. Sendo que na literatura se viu que para eletrodos apenas lixados, a variação é da ordem de 5 % para o $i_{p,A}$.

Com base nas Figura 38 e 39 pode-se concluir que o pré-tratamento que inclui polimento e ataque químico, não é indicado para medidas eletroquímicas que não aceitem grandes valores de irreprodutibilidade.

Devido a esses resultados foi proposto e testado o método (d), descrito no item 3 (onde o eletrodo é submetido a lixamentos sucessivamente mais finos, alternados com ataques químicos, para se retirar as incrustações mas a última etapa é a lixa 2500, sem polimento ou ataque químico final).

Na Figura 40 são mostradas as imagens da superfície de um eletrodo submetido ao tratamento descrito em 3.1 (d).

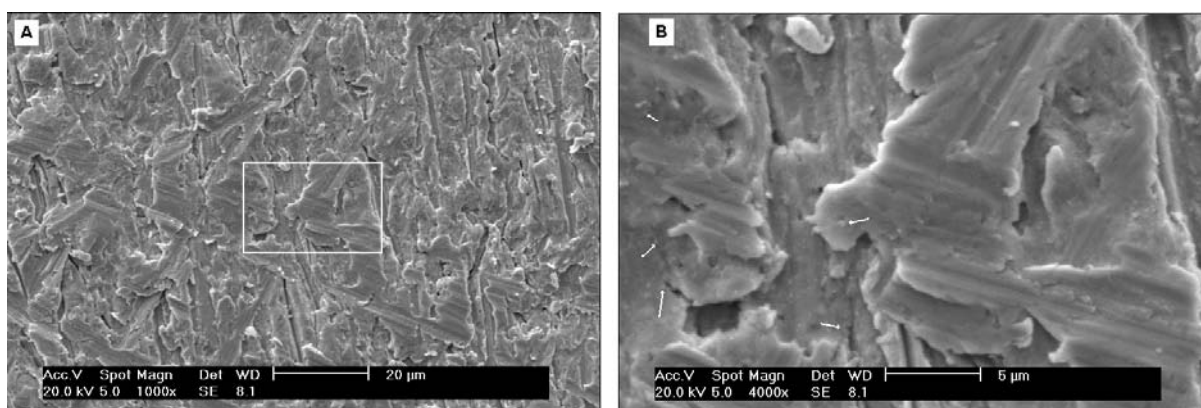


Figura 40 - (A) Imagem de MEV da superfície de um eletrodo de chumbo submetido ao processo descrito em (d). A imagem da direita (B) é uma ampliação da região marcada por um retângulo na imagem da esquerda. A barra de referência na imagem da esquerda mede 20 µm e na da direita mede 5 µm.

As imagens da Figura 40 mostram uma superfície bem mais irregular que as anteriores, porém sem muitas incrustações. Como esperado, as bordas dos relevos na superfície são mais claras, pela maior emissão de elétrons secundários e também é possível ver, especialmente na Figura 40B, pequenas formações globulares, típicas de óxido de chumbo [81] (setas brancas) que possivelmente se formou por dissolução precipitação durante o lixamento e enxágüe. Para reduzir estes cristais é que antes de se iniciar as voltametrias em ácido sulfúrico o eletrodo é mantido por um certo período de tempo em uma região de potencial catódico ao equilíbrio Pb/Pb^{2+} .

Também foram realizadas voltametrias cíclicas de eletrodos de chumbo submetidos a este pré-tratamento, em ácido sulfúrico.

O resultado das voltametrias intercaladas por novos lixamento, semelhante ao discutido na Figura 38 é mostrado na Figura 41.

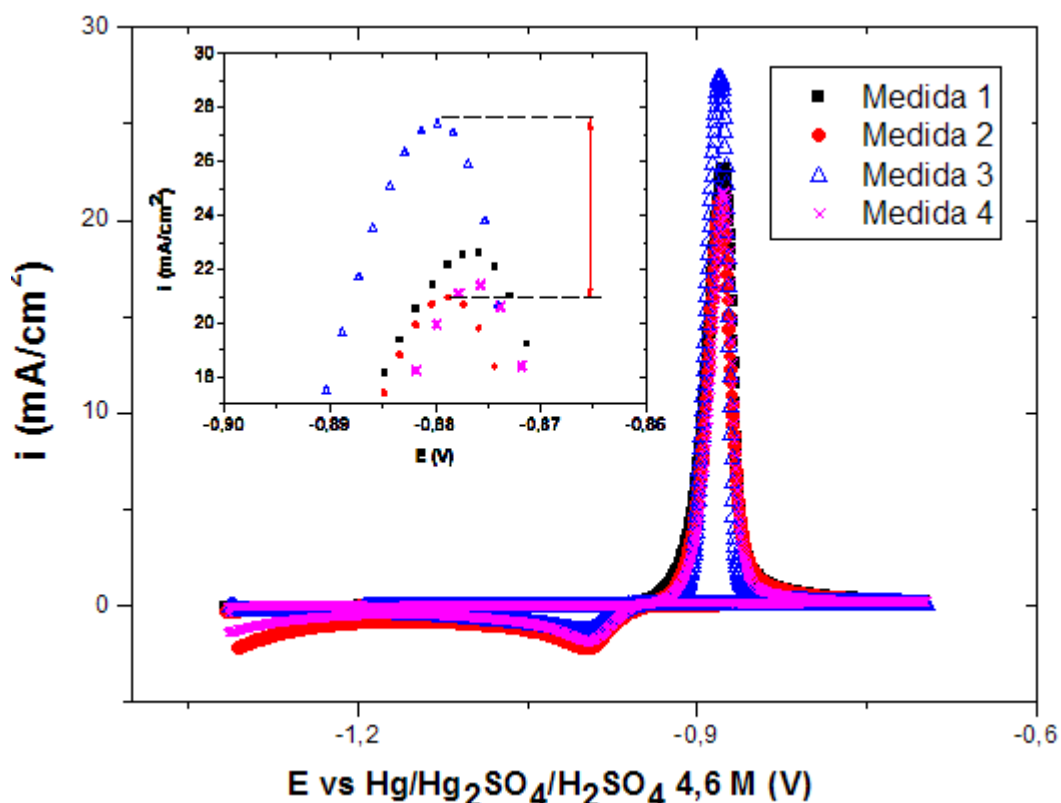


Figura 41 - Curvas de $i \times E$ para um eletrodo de chumbo submetido ao pré-tratamento descrito no item (d). Introduzido polarizado em $E_i = -1,2$ V, mantido por 10 min, velocidade de varredura $v = 20$ mV/s, $E_\lambda = -0,7$ V, $E_f = -1,3$ V. Entre cada uma das medidas o eletrodo era relaxado com lixa 2500. No canto superior esquerdo é o visto em detalhe a região dos picos anódicos.

A irreprodutibilidade no parâmetro $i_{p,A}$, medido na Figura 41, foi de 28%, o que ainda é um valor elevado, mas que pode ser inerente ao método de preparação da amostra e influenciado por um fator subjetivo como a habilidade manual para o lixamento final. Por este motivo e também para possibilitar comparações com os resultados de outros autores [79, 80], neste caso também foi realizado o experimento de estabilizações voltamétricas, de forma idêntica a descrita na Figura 39.

E o resultado para as medidas de estabilização voltamétrica para o eletrodo lixado com lixa 2500 pode ser visto na Figura 42.

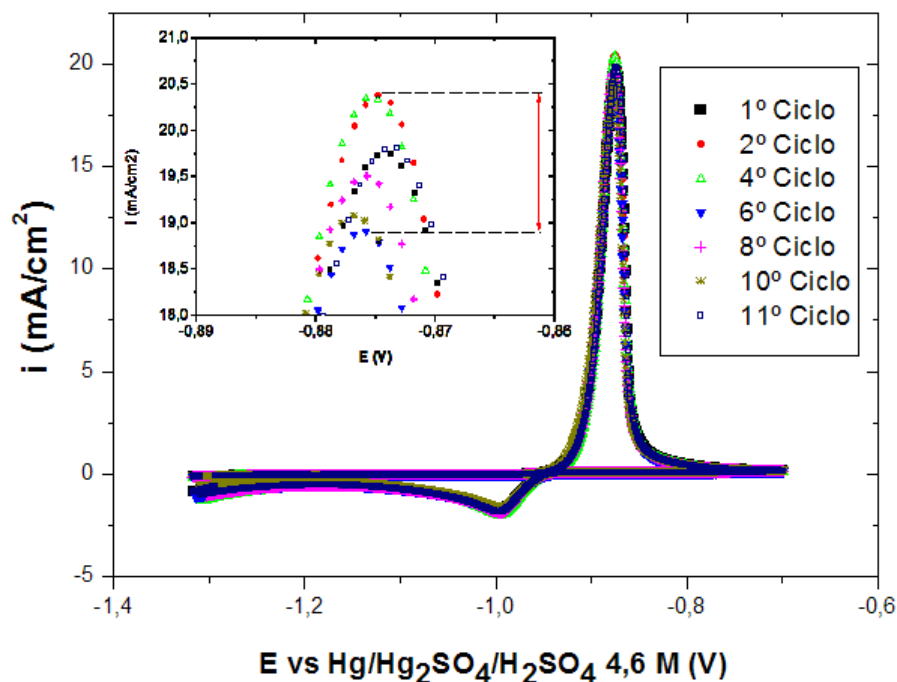


Figura 42 - Voltamogramas de um eletrodo de chumbo em ácido sulfúrico. Eletrodo previamente lixado. Introduzido polarizado em $E_i = -1,2$ V, mantido por 10 min, velocidade de varredura $v = 20$ mV/s, $E_\lambda = -0,7$ V, $E_f = -1,3$ V. Entre uma varredura e outra o eletrodo era mantido na solução, polarizado por 10 min em E_f . No canto superior esquerdo é visto em detalhe a região dos picos anódicos

Neste caso foi obtida uma reprodutibilidade de 95 % para a $i_{p,A}$ (como pode ser visto no detalhe no canto superior esquerdo da figura) e de 96,5 % para a carga de formação do filme, o sugere que este método, além de produzir uma superfície livre de incrustações, também é apto para medidas eletroquímicas onde é necessário se obter alta reprodutibilidade.

Apesar da superfície do eletrodo submetido ao pré-tratamento 3.1 (c) ter sido morfologicamente mais adequada, a sua resposta frente a medidas eletroquímicas foi muito ruim. A causa para isso não foi determinada (mas este é um estudo que está previsto e será discutido no item de trabalhos futuros), e preferiu-se continuar com os experimentos de análise morfológica do filme de PbSO_4 *ex situ*, utilizando o pré-tratamento (d).

4.2 INFLUÊNCIA DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA NA MORFOLOGIA OBSERVADA DE ELETRODOS DE Pb

Os experimentos cujos resultados serão mostrados nas Figura 43 a 45 foram realizados simulando a situação pela qual passam os eletrodos ao serem enxaguados e secos, ou seja, permanecem cobertos por uma fina camada de líquido na presença (ou não) de oxigênio. Os experimentos foram realizados como o representado esquematicamente na Figura 33, mostrada no item 3.2. Os detalhes de cada experimento estão nas legendas das suas respectivas Figuras.

A Figura 43 mostra a superfície de um eletrodo preparado como descrito no item 3.1 modo de preparo (d) (lixada com lixas gradativamente mais finas, alternando com ataques químicos, finalizando com lixa 2500), sendo que na sua superfície foi colocada uma gota de água deionizada e mantida ao ar por 30 s. Após esse tempo o eletrodo foi seco com papel absorvente.

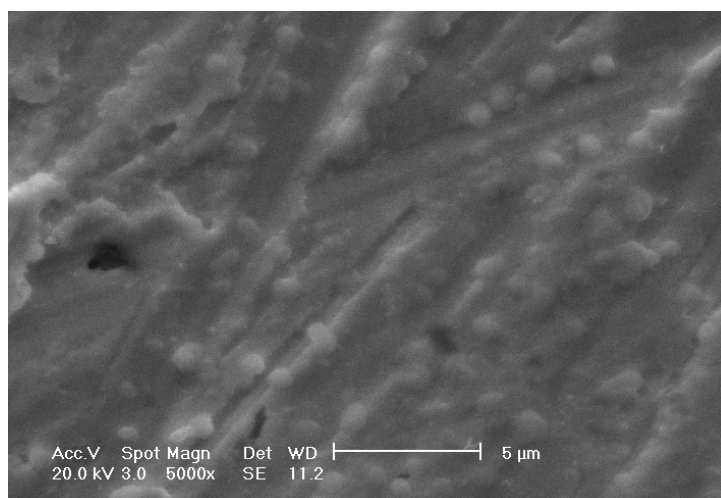


Figura 43 - Imagem de um eletrodo de chumbo sob o qual foi colocada uma gota d'água e mantido ao ar por 30 s, em seguida seco com papel absorvente, sem esfregá-lo na superfície.

Nesta Figura é possível notar a presença de glóbulos na superfície do chumbo, típicas de crescimento de óxidos que provavelmente se formaram seguindo um modelo de crescimento “3 D em camadas com ilhas” (Stranski-Krastanow [81]).

Esta reação ocorre devido à corrosão atmosférica do eletrodo, onde a reação catódica complementar é a redução do oxigênio dissolvido [82].

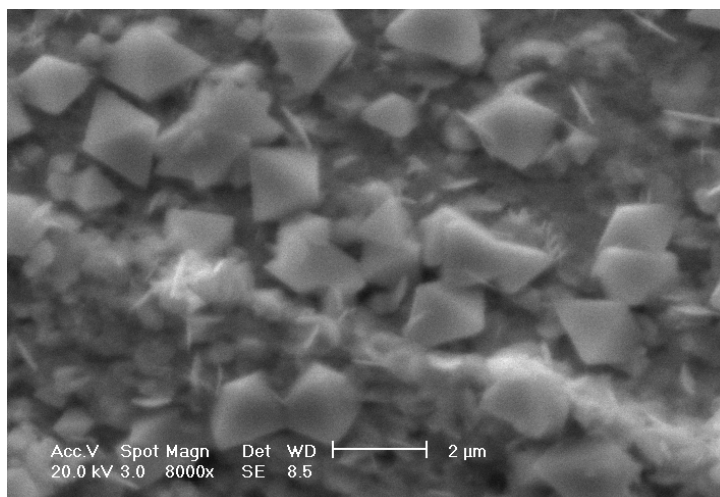


Figura 44 - Imagem de um eletrodo de chumbo sob o qual foi colocada uma gota d'água e mantido ao ar por 10 minutos, em seguida seco com papel absorvente.

O filme de passivação formado, apesar de insolúvel, não é aderente [81], por isso a corrosão do chumbo continua, sendo que após 10 minutos exposta ao ar, a superfície do eletrodo adquire a aparência da imagem vista na Figura 44, onde são vistos claramente cristais com morfologia típica do óxido de chumbo (II), litargírio [71].

As imagens das Figura 43 e 44 mostram que o manuseio de eletrodos de chumbo cobertos por películas de líquido e em atmosfera com oxigênio, deve ser realizado com critério e, se possível evitado, pois a corrosão da superfície pode modificar completamente a morfologia da mesma observada em MEV.

Na presença de soluções de ácido sulfúrico, a situação é mais crítica, pois a reação de redução dos íons H^+ (facilitada em meios ácidos) acelera a corrosão do chumbo, como pode ser visto na Figura 45, que mostra a superfície de um eletrodo que foi mantido submerso em ácido sulfúrico por 5 s, enxaguado com água deionizada e seco com papel absorvente.

Nenhuma corrente elétrica externa foi aplicada ao eletrodo e mesmo assim é possível ver que a superfície está coberta de cristais de sulfato de chumbo formados por dissolução precipitação. Neste caso a corrosão atmosférica é acelerada pela reação catódica de redução dos íons H^+ e deve considerar ainda que, ao longo do enxágüe da superfície do eletrodo (com água), a solução de ácido dilui progressivamente, o que facilita a dissolução e posterior precipitação dos cristais de $PbSO_4$. Além disso, durante a secagem (utilizando um papel absorvente sem

esfregá-lo na superfície), uma camada de água gradualmente mais fina cobre a superfície, facilitando a difusão de O_2 da atmosfera até a superfície do eletrodo e aumentando a sua corrosão.

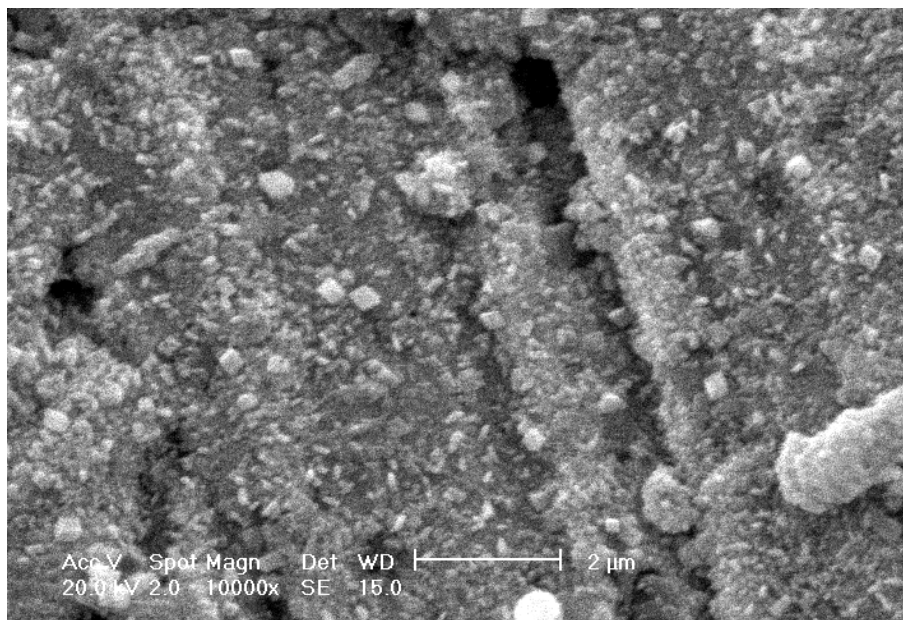


Figura 45 - Imagem de um eletrodo imerso numa solução de ácido sulfúrico 4,6 mol/l por 5 s e enxaguado com água deionizada.

É possível observar que mesmo a superfície entre os cristais tem uma alta rugosidade, com um aspecto diferente daquele do chumbo puro lixado (Figura 40), e que esta estrutura parece cobrir o substrato de forma contínua. Deve-se destacar que essa camada, provavelmente de $PbSO_4$, não impediu que o prosseguimento da corrosão do substrato (logo o acesso do O_2 e/ou o H^+ ao chumbo) gerasse a grande quantidade de cristais observada (num intervalo curto de tempo).

Avaliando a variação de massa de um eletrodo de chumbo em uma microbalança de quartzo, Taguchi e Sugita verificaram, de maneira *in situ*, que há a formação de $PbSO_4$ sobre chumbo imerso em ácido sulfúrico, por corrosão atmosférica (em circuito aberto e sem a passagem de uma corrente elétrica externa) [83].

O problema da corrosão do chumbo devido à corrosão atmosférica poderia, em tese, ser resolvido realizando-se os experimentos em atmosfera inerte. Para verificar esta hipótese foi repetido o experimento de manter o eletrodo sob uma gota de água por 10 minutos, mas em atmosfera de N_2 . O resultado pode ser visto na Figura 46.

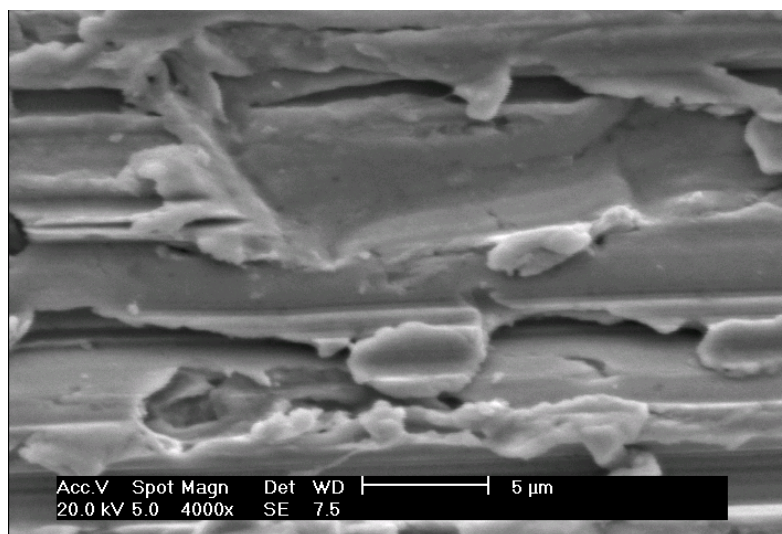


Figura 46 - Imagem de um eletrodo de chumbo submetido a lixamento com lixa 2500 e mantido 10 min sob uma gota de água, mas em atmosfera de N_2

É possível verificar que a superfície parece estar livre de cristais, indicando que a corrosão atmosférica foi mesmo inibida e que a preparação da amostra em atmosfera controlada deve ser preferida.

4.3 INFLUÊNCIA DO ENXÁGUE NA MORFOLOGIA OBSERVADA DE FILMES DE $PbSO_4$ SOBRE Pb

O sulfato de chumbo tem uma solubilidade em água muito baixa ($6 \cdot 10^{-5}$ mol/l em água [84]). Porém, filmes voltamétricos crescidos sobre eletrodos de chumbo poderiam ser dissolvidos em volumes de água em torno de 200 ml, considerando a pequena quantidade formada de $PbSO_4$ em uma voltametria típica (por exemplo, a carga elétrica referente a formação do $PbSO_4$ nas voltametrias mostradas na Figura 42 é de 50 mC/cm^2 , considerando que o diâmetro do eletrodo era de 0,8 cm, o filme formado corresponde a $5 \cdot 10^{-7}$ moles de $PbSO_4$, que seria o suficiente para atingir o limite de solubilidade em 85 ml de água).

Logicamente que os valores mencionados acima dizem respeito a uma situação no equilíbrio, faltando ainda considerar a cinética do processo de dissolução. Mas o enxágue de eletrodos é realizado com fluxo de água direcionado para a superfície, geralmente, e sabe-se que o movimento convectivo aumenta a velocidade de dissolução.

Durante o desenvolvimento desta tese, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura, cujo objetivo fosse o estudo morfológico do filme de PbSO_4 via técnicas *ex situ*, que detalhasse a forma de enxágüe do eletrodo, ao retirá-lo da solução de ácido sulfúrico. Por este motivo, uma parte da tese se dedicou também à verificação da influência da etapa do enxágüe na morfologia observada por MEV de amostras preparadas eletroquimicamente.

As Figura 47 – 51 mostram as imagens de eletrodos de chumbo sobre os quais foram crescidos filmes voltamétricos de PbSO_4 , enxaguados com diferentes volumes de água (indicados nas respectivas figuras) e analisados em MEV. As voltametrias foram realizadas em ácido sulfúrico, e os parâmetros utilizados foram idênticos, a saber: potencial inicial (E_i) -1,2 V; tempo de espera no potencial inicial (t_i) 10 minutos; potencial final (E_f) -0,7 V e velocidade de varredura (v) 20 mV/s. O tempo de espera no potencial inicial serve para reduzir o óxido de chumbo que se forma sobre o eletrodo durante o lixamento. Antes de cada um dos experimentos a solução era desoxigenada com fluxo de N_2 por 30 minutos. Em todos os casos o eletrodo foi introduzido polarizado já no potencia inicial, utilizando um quarto eletrodo.

A Figura 47 mostra a superfície de um eletrodo de chumbo onde foi crescido um filme voltamétrico de PbSO_4 em ácido sulfúrico, que foi enxaguado com fluxo de água direcionado perpendicularmente a superfície e, neste caso, foram utilizados 250 ml de água deionizada para o enxágüe.

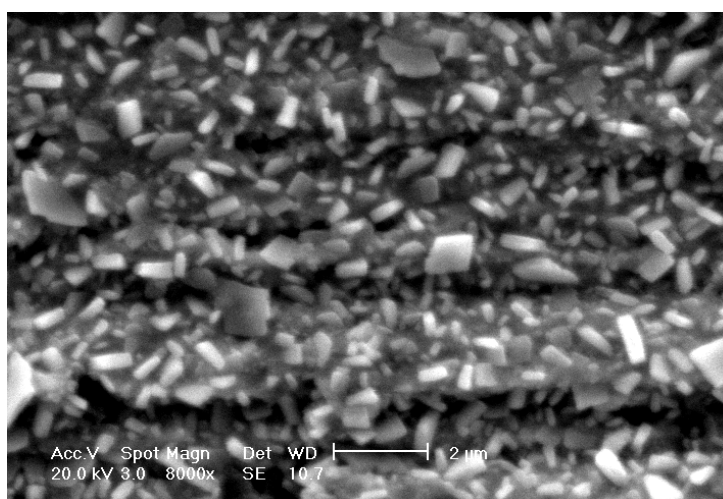


Figura 47 - Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme voltamétrico ($E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $v = 20$ mV/s) de 55 mC.cm^{-2} . Após isso o eletrodo foi retirado da solução, enxaguado com

250 ml de água deionizada e seco, tudo em atmosfera de N_2 .

É possível ver uma grande quantidade de cristais com suas arestas bem definidas, cobrindo toda a superfície da amostra. A morfologia da anglesita ($PbSO_4$) é ortorrômbica bipiramidal e, dependendo de quais faces sofrem crescimento preferencial, os cristais assumem o formato visto na Figura 47 [71].

É importante que todo o ácido seja retirado da superfície da amostra antes de levá-la ao MEV por dois motivos; o primeiro e mais óbvio é para evitar danificar o equipamento, que trabalha em alto vácuo (no caso do equipamento utilizado para realizar estas medidas). E o segundo é que a presença de íons H^+ facilita a corrosão da superfície do eletrodo de chumbo ao proporcionar a reação catódica complementar.

Por isso prosseguiram-se os experimentos, aumentando gradativamente a quantidade de água utilizada no enxágüe, e avaliando as modificações morfológicas ocorridas.

A Figura 48 é a superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme voltamétrico de $PbSO_4$ (de forma idêntica ao anterior: $E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $v = 20$ mV/s), removido da solução e enxaguado com 500 ml de água deionizada, também em atmosfera de livre de O_2 .

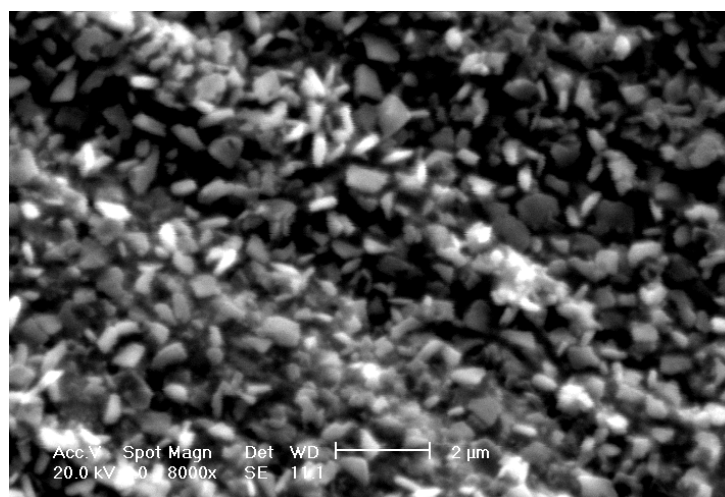


Figura 48 - Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 60 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_\lambda = -0,7$ V e $v = 20$ mV/s) e enxaguado com 0,5 l de água deionizada e desoxigenada no enxágüe. Eletrodo enxaguado e seco em atmosfera inerte.

Ainda se vê uma superfície coberta por cristais com as arestas bem definidas

e que praticamente ocultaram os sulcos deixados pelo lixamento.

Na Figura 49 se observa a superfície de um eletrodo que foi submetido ao crescimento de PbSO_4 de forma idêntica ao dos casos anteriores ($E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV/s}$) e que foi enxaguado com 1 l de água deionizada e desoxigenada.

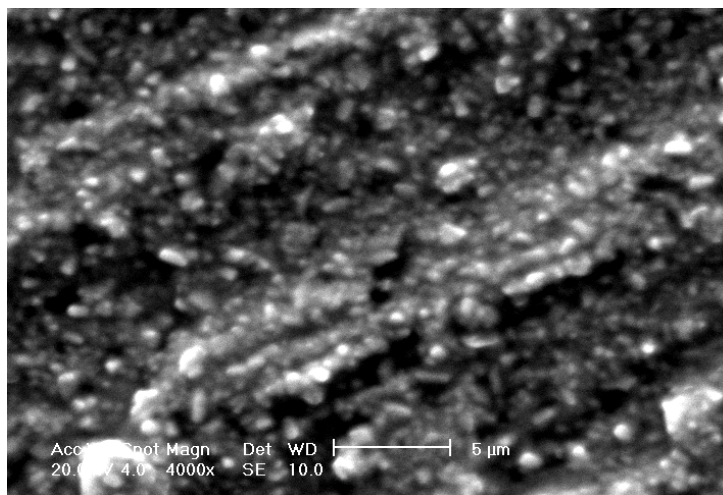


Figura 49 - Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 57 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV/s}$), retirado da solução e enxaguado com 1 l de água deionizada e desoxigenada e seco, todo processo em atmosfera livre de O_2 .

Nota-se uma grande mudança na morfologia dos cristais, as bordas dos mesmos tornaram-se arredondadas, provavelmente devido ao processo de dissolução. O tamanho médio dos cristais também variou, mas os sulcos deixados pelas lixas ainda não são nítidos, indicando que um filme aparentemente espesso ainda recobre a superfície do eletrodo.

Um aumento ainda maior no volume de água de enxágüe já modifica completamente a morfologia do filme de cristais observado anteriormente. Isso pode ser visto na Figura 50, onde o eletrodo com o filme de PbSO_4 foi enxaguado com 3 l de água deionizada.

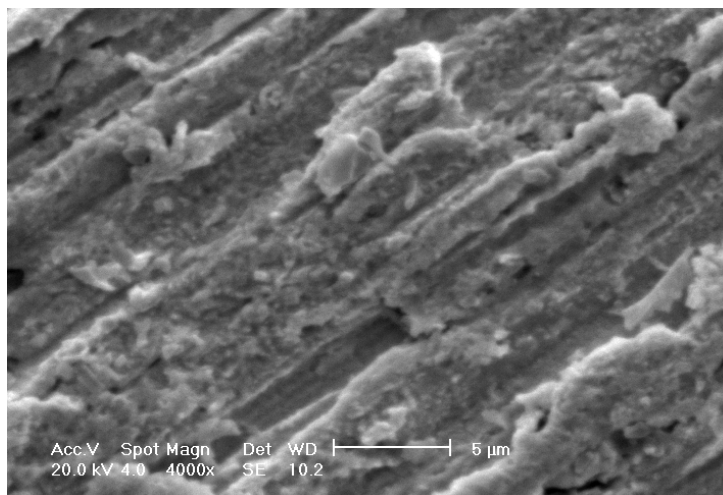


Figura 50 - Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 51 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV/s}$), retirado da solução e enxaguado com 3 l de água deionizada e desoxigenada e seco, todo processo em atmosfera livre de O_2 .

Praticamente não há mais cristais, os sulcos das lixas voltaram a ser vistos e o único detalhe que diferencia esta imagem da de um eletrodo recém lixado (Figura 40) é que no caso da Figura 50 há uma rugosidade maior na superfície.

Os resultados destes experimentos já deixaram claro o problema da dependência da morfologia observada nas imagens de MEV com a quantidade de água usada no enxágüe. Porém, uma nova questão surgiu da análise da Figura 50, se o relevo observado ainda é parte do filme de PbSO_4 ou se o mesmo foi dissolvido completamente e o que se observa é uma modificação do eletrodo de chumbo causada pelo crescimento e posterior dissolução do filme. Esta questão poderia ser respondida prontamente por uma análise de raios X, se a mesma indicasse a presença de enxofre, então muito provavelmente ainda haveria PbSO_4 na superfície. Porém, o detector de raios X no equipamento utilizado não tem resolução suficiente para distinguir enxofre em uma matriz de chumbo, pois a energia da transição característica ($K\alpha$) do enxofre é muito próxima da transição $M\alpha$ do chumbo (2,31 e 2,34 KeV, respectivamente) [17]. Por isso foi realizado um novo experimento, onde o eletrodo com o filme de PbSO_4 crescido voltametricamente foi enxaguado com 10 l de água deionizada.

O resultado desta experiência pode ser visto na Figura 51.

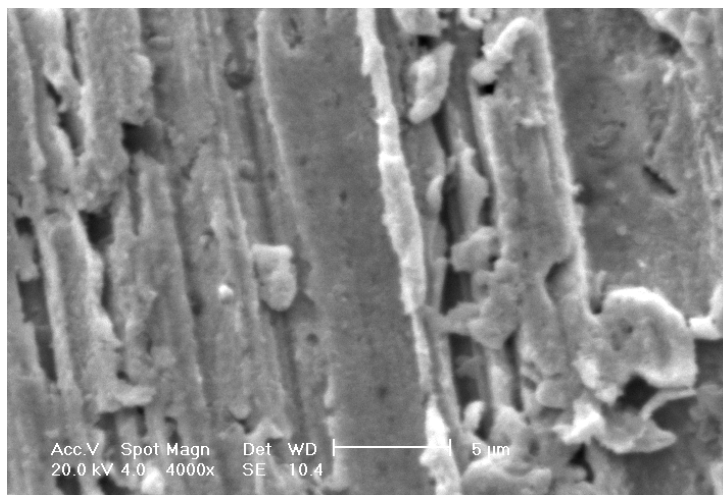


Figura 51 - Eletrodo de chumbo sobre o qual foi crescido um filme de 50 mC.cm^{-2} , voltametricamente ($E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV/s}$), em ácido sulfúrico. O eletrodo foi enxaguado com um fluxo de água deionizada e desoxigenada, direcionado para a sua superfície. Foram utilizados 10 l de água no enxágue. Todo o procedimento, inclusive a secagem do eletrodo foi realizado em atmosfera de N_2 .

Nesta imagem se observa que praticamente todo indício de filme desapareceu após enxaguar o eletrodo com 10 l de água deionizada. Os sulcos das lixas são novamente visíveis e a rugosidade superficial da amostra é praticamente idêntica àquela vista na superfície de um eletrodo recém lixado (Figura 40).

Nenhum dos trabalhos a respeito de estudos de filmes voltamétricos encontrados na literatura detalha o enxágüe dos eletrodos. Não se está afirmando que pesquisadores experientes cometeriam o descuido de dissolver completamente seus objetos de estudo, mas, neste item deste trabalho, foi mostrado que no caso de análises morfológicas *ex situ*, muita atenção deve ser dada à etapa intermediária entre a formação do filme e a sua análise propriamente dita sendo que estes procedimentos deveriam ser registrados nas publicações.

Os resultados apresentados neste sub item permitem concluir que o aumento gradual no volume de água utilizada no enxágüe dos eletrodos, implica em uma variação também progressiva da morfologia observada dos filmes, com exceção, possivelmente para os casos de 250 ml e 500 ml (Figura 47 e 48, respectivamente). Uma comparação das imagens dos eletrodos obtidos com enxágüe de 250 e 500 ml, sugere que a variação de volume entre estes dois valores não implica em modificação considerável da morfologia, e que provavelmente a quantidade mais apropriada de água de enxágüe seja um valor intermediário entre esses dois. Mas

para se fazer esta afirmação é necessária fazer uma análise quantitativa mais aprofundada das imagens. Esta análise será feita no item seguinte, pois já é adequada para a análise morfológica do filme de um modo geral.

4.4. QUANTIFICAÇÃO DO FILME DE CORROSÃO ATRAVÉS DE IMAGENS DE MEV

Este item seguirá a ordem lógica que se julgou ser a apropriada, com uma breve consideração inicial sobre a quantidade esperada de filme de PbSO_4 formado nos experimentos voltamétricos e, logo em seguida, será concluída a análise iniciada das Figura 47 e 48 (do sub item anterior).

A comparação aproximada entre a espessura do filme de PbSO_4 com a do filme de PtO , feita no item de Revisão Bibliográfica (mais precisamente na análise da Figura 26), sugere que os filmes típicos de PbSO_4 com os quais se vem trabalhando nesta tese, podem ser muito finos. Como mostrado anteriormente, uma monocamada de PtO , tem cerca de 0,34 nm e corresponde a 0,45 mC/cm^2 de área real, caso uma relação direta pudesse ser feita, então seria de se esperar que um filme de 50 mC/cm^2 (como é o caso dos filmes típicos de PbSO_4 com os quais se vem trabalhando) seria da ordem de 35 nm. Mas pode-se fazer uma estimativa melhor, ao relacionar a carga elétrica medida numa voltametria com a espessura de um filme contínuo de PbSO_4 utilizando para isso a lei de Faraday, da seguinte forma:

$$\delta = \frac{M}{zFd} q \quad (1)$$

Onde:

δ – Espessura do filme.

M – Massa molar (303,2 g.mol^{-1}).

z – Número de moles de elétrons necessários para a formação de um mol de filme.

F – Constante de Faraday.

d – Densidade do filme (6,3 g.cm^{-3}).

q – Densidade de carga.

Sabendo que as cargas elétricas medidas durante os experimentos que produziram as amostras vistas no item anterior foram de aproximadamente 50

mC/cm² e substituindo os outros valores das variáveis na equação (1) era de se esperar um filme de aproximadamente 125 nm de espessura. Considerando que o valor da densidade de carga é medido com relação à área geométrica do eletrodo e que a área real é maior devido à rugosidade, então o valor da densidade de carga real deve ser menor, o que implica em um filme ainda mais fino. Uma rugosidade de 3, por exemplo (a área real sendo 3 vezes maior que a área geométrica), já implicaria em um filme da ordem de 40 nm (valor estimado reaplicando a equação 1, mostrada anteriormente, para um valor de densidade de carga três vezes menor).

Isso já sugere que mesmo com todos os cuidados tomados nas etapas de lixamento, no controle da atmosfera e também no enxágüe da amostra, ainda pode ter havido alguma interferência não controlada durante a preparação das amostras nas imagens observadas.

Mas ainda é necessária uma análise quantitativa das imagens dos filmes de PbSO₄ para se confirmar, ou não, a interferência não controlada na preparação das mesmas. Com esses pressupostos, será retomada a análise das Figura 47 e 48 para, dessa forma, concluir a comparação entre os diferentes modos de enxágüe e, simultaneamente, avançar na análise morfológica dos filmes de PbSO₄ de um modo geral.

As imagens das Figura 47 e 48 são repetidas nas Figura 52 e 53, mas com alguns detalhes ressaltados graficamente para facilitar a análise quantitativa.

Nesta Figura se vê que a superfície é densamente coberta por cristais de diferentes tamanhos de tal maneira que não é possível ver o substrato. Alguns cristais parecem estar com suas faces maiores direcionadas ao observador, como aqueles no quadro B. Em outras regiões, por exemplo, quadro C, os cristais são menores ou aparentam ter suas faces menos desenvolvidas direcionadas para o observador. No quadro A, vêem-se cristais grandes com a região entre eles ocupada por cristais menores (ou de orientação distinta). Os tamanhos médios e áreas projetadas dos cristais foram calculados utilizando um software para análise de imagens chamado ImageJ, que é um software livre de distribuição gratuita na internet [85]. A distribuição de tamanho dos cristais vistos nos quadros da Figura 52 é apresentada na Figura 53.

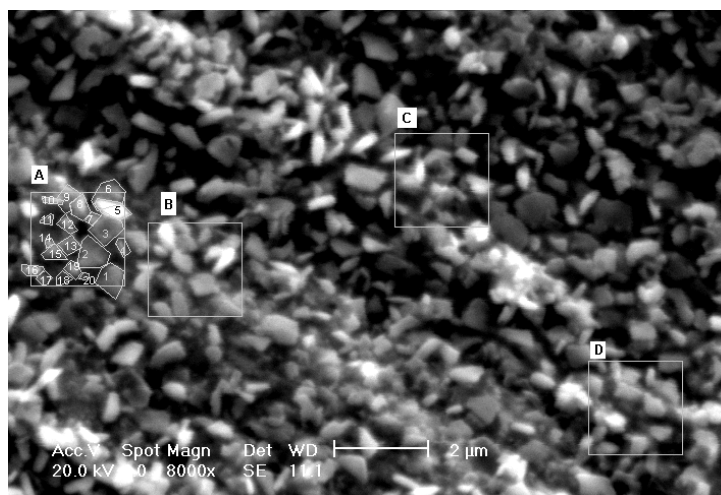


Figura 52 - Repetição da Figura 48 (filme de PbSO_4 , crescido voltametricamente $E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV/s}$ enxaguado com 500 ml de água), mas com quadros para ressaltar regiões específicas da imagem. No quadro “A” são ressaltados e numerados também os cristais visíveis a essa magnificação. Os quadros acrescentados a Figura são de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

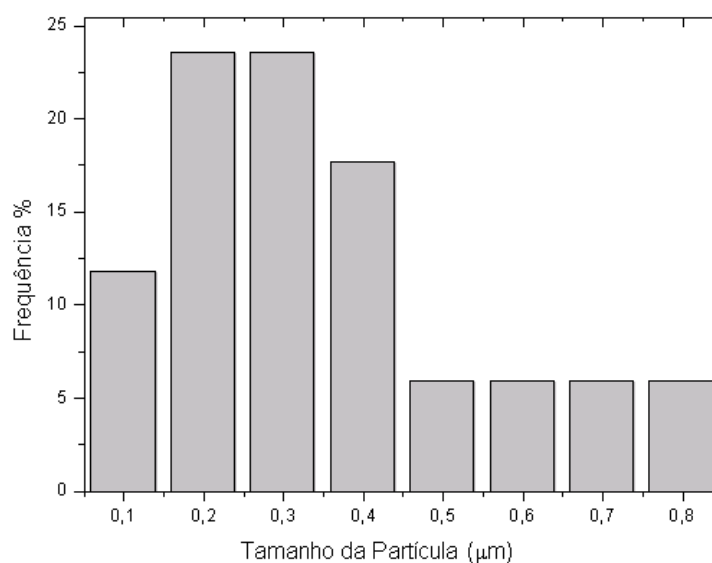


Figura 53 - Distribuição de tamanho dos cristais vistos nos quadros da Figura 52.

O tamanho médio dos cristais, calculado a partir da distribuição mostrada na Figura 53, é de $0,41 \mu\text{m}$ e a concentração superficial é da ordem de $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. No trabalho já comentado anteriormente, Trettenhahn e colaboradores [53] encontraram, a partir de imagens de MEV, uma densidade superficial de cristais da ordem de 10^{10} cm^{-2} para uma densidade de carga semelhante à medida durante o

experimento de preparação da amostra analisada na Figura 52. Cabe salientar que no trabalho de Tretenhahn [53] nenhuma menção é feita quanto ao tratamento da amostra após a medida eletroquímica e antes da observação em MEV (atmosfera, tipo de enxágüe).

Esta análise quantitativa foi também aplicada ao eletrodo obtido com um enxágüe de 250 ml de água, como pode ser visto na Figura 54. Nesta Figura é vista a imagem da superfície do eletrodo onde foi crescido o filme de PbSO_4 voltamétrico, enxaguado com 250 ml de água e seco em atmosfera de N_2 , sendo que algumas regiões foram delimitadas para facilitar a análise, a exemplo do que foi feito na Figura anterior.

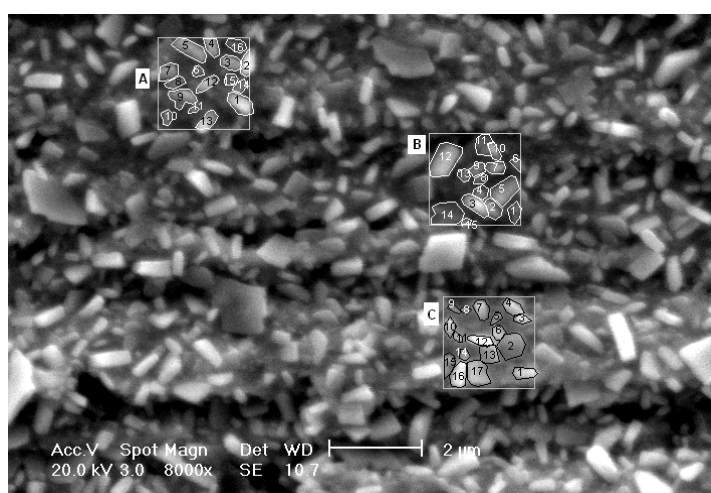


Figura 54 - Repetição da Figura 47 (filme de PbSO_4 enxaguado com 250 ml de água), mas com quadros para ressaltar regiões específicas da imagem. No quadro “A” são ressaltados e numerados também os cristais visíveis a essa magnificação. Os quadros são de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Como pode ser visto na Figura 54, a superfície deste eletrodo aparenta ter uma densidade superficial de cristais levemente menor que daquele enxaguado com 500 ml (Figura 52), inclusive com algumas regiões do substrato aparentemente visíveis, como pode ser visto nos quadros “A” e “C” da Figura 54. Este substrato parece ser diferente do chumbo metálico visto na Figura 40 (chumbo puro lixado). No caso da Figura 54 parece que há uma transição contínua entre os cristais e o substrato, como pode ser visto na Figura 55, que é a região no quadro “C” da Figura 54 em detalhe.

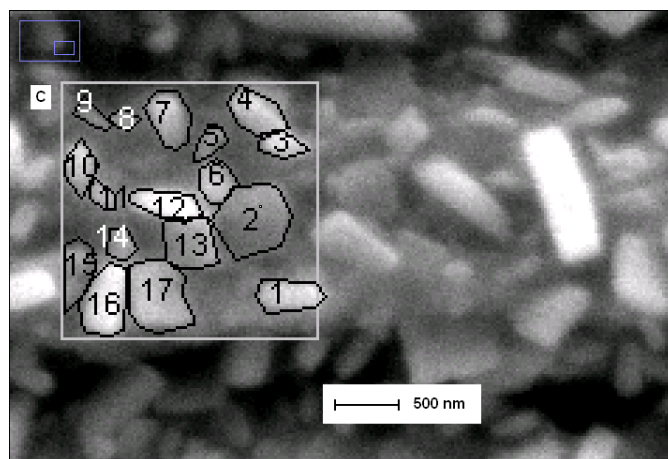


Figura 55 - Ampliação digital de 300% da imagem mostrada na Figura 54. Os quadros em azul no canto superior esquerdo localizam a região ampliada na Figura original. A barra de referência foi medida e acrescentada digitalmente.

Como já foi discutido para o caso das imagens de MFA mostradas no item de revisão bibliográfica, pode ser que esta transição suave entre os cristais e o substrato seja um indício do filme contínuo.

Repetindo a análise quantitativa feita para a Figura 52, calcula-se que a densidade superficial de cristais na Figura 54 seja de aproximadamente $3,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$. E o tamanho médio calculado para os cristais é de $0,35 \mu\text{m}$.

Comparando a imagem do eletrodo obtido com 500 ml de água no enxágue (Figura 52) com a do eletrodo onde foram utilizados 250 ml (Figura 54), é possível notar que a morfologia dos cristais é semelhante, e somado a isso tem-se também os valores parecidos de tamanho médio e densidade superficial de cristais. A semelhança no resultado de ambos os tipos de análises, qualitativa e quantitativa indicam que a variação no volume de água utilizada no enxágue, entre 250 e 500 ml, não deve gerar grandes alterações no filme gerado, ou pelo menos, as alterações geradas são da mesma magnitude ao se variar o volume de enxágue entre estes valores. Fato que não se observa ao se utilizar 1 l de água, por exemplo, como pode ser visto na Figura 49. Por esse motivo optou-se por padronizar o enxágue dos eletrodos com aproximadamente 300 ml.

Retomando a análise quantitativa das imagens mostradas anteriormente, um parâmetro foi negligenciado até o momento, a altura dos cristais.

A altura dos cristais, ou seja, a espessura do filme, não pode ser medida diretamente através da imagem de MEV, pois são vistas apenas as projeções das

dimensões dos cristais. Para isso deveriam ser feitas suposições para se inferir sobre a espessura do filme. Por exemplo, supondo que todos os cristais tenham o mesmo hábito, pode-se estimar qual é o habitat mais provável, as proporções entre as dimensões e também o volume total dos cristais, baseado nos valores medidos de área e das diagonais das imagens projetadas dos cristais. Trabalhos semelhantes, mas que levavam em conta secções transversais dos cristais, ao invés de projeções, foram realizados por Higgins [86,87] e Morgan e colaboradores [88]. Uma adaptação dos trabalhos citados para o caso de imagens projetadas poderia ser feita, mas o desenvolvimento desta técnica foi considerado para trabalhos futuros.

Devido a essa impossibilidade em se determinar a espessura do filme com as imagens apresentadas até o momento, foi realizada uma série de experimentos cujo objetivo era medir este parâmetro.

4.4.1 Estimativa da Espessura do Filme

Na tentativa de medir a espessura do filme típico de PbSO_4 visto até o momento, foram preparadas duas amostras idênticas e de forma semelhante à descrita nas Figuras 52 e 54: filmes crescidos voltametricamente, $E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV/s}$, enxaguados com 300 ml de água deionizada e todo o procedimento realizado em atmosfera de N_2 .

A imagem da sua superfície de uma das amostras é mostrada na Figura 56. Na Figura 56B pode-se ver que a maior parte da superfície é densamente coberta por cristais, mas que também existem regiões onde se nota que existe algum espaço visível entre os cristais (região marcada por um retângulo na imagem “B”), e que, como já foi visto em uma imagem anterior, difere do chumbo puro lixado (Figura 40B).

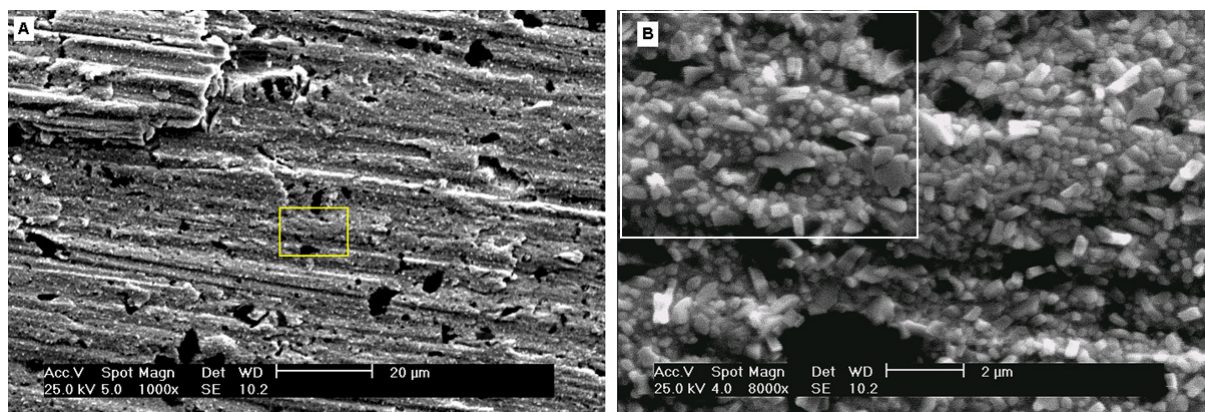


Figura 56 - Imagem de da superfície de um eletrodo onde foi crescido um filme de 67 mC.cm^{-2} ($E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV/s}$), retirado da solução e enxaguado com 300 ml de água deionizada e desoxigenada e seco, todo processo em atmosfera livre de O_2 . A imagem (B) é uma ampliação da região marcada por um retângulo no centro da imagem (A).

O detalhe da região descrita acima pode ser vista na Figura 57.

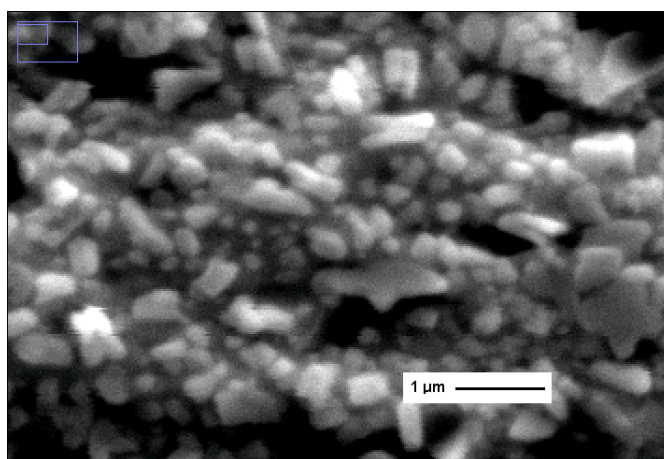


Figura 57 - Ampliação digital de 200% da região marcada por um retângulo na imagem mostrada na Figura 56.

Assim como na Figura 55, vê-se uma transição aparentemente contínua entre os cristais e o substrato, sendo que a mesma interpretação (a hipótese de um filme contínuo subjacente aos cristais) também pode ser usada neste caso.

A análise quantitativa, neste caso, foi realizada de forma idêntica àquela das Figura 52 e 53: foi escolhida uma região à direita e ao centro da imagem da Figura 56B, como pode ser visto em detalhe na Figura 58.

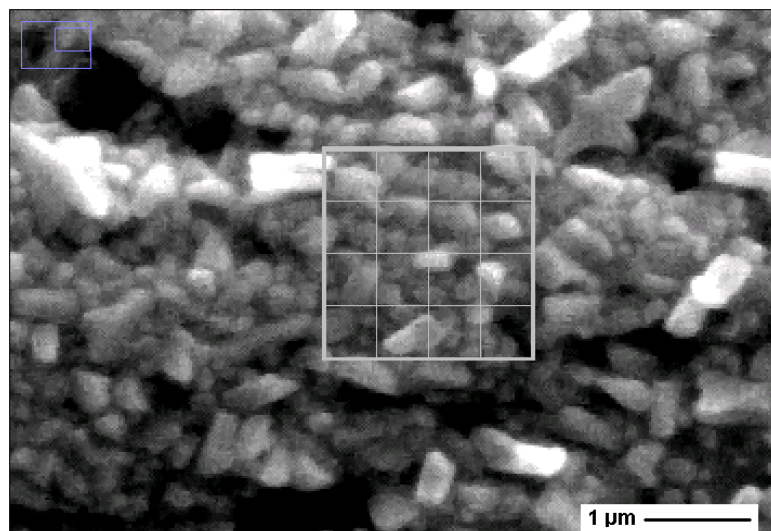


Figura 58 - Ampliação digital de 200% de uma porção da imagem mostrada na Figura 56. Os quadros no canto superior esquerdo localizam a região ampliada na Figura 56. O quadro em cinza mede $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ e as suas divisões medem $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$.

O quadro visto no centro da Figura 58 mede $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, e suas divisões medem $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$. O diâmetro médio dos cristais medido foi de $0,30 \mu\text{m}$, e, extrapolando a quantidade contabilizada no quadro para toda a superfície da amostra, a mesma possui uma densidade superficial de aproximadamente 8×10^8 cristais/ cm^2 .

Tanto a semelhança nas imagens, quanto nos resultados das análises quantitativas, mostram a reprodutibilidade nos experimentos.

Na tentativa de se determinar a espessura do filme de PbSO_4 (na realidade da região formado por cristais de PbSO_4), e, conseqüentemente, estimar a carga de oxidação através das imagens de MEV, realizou-se um outro tipo de experimento.

Novamente preparou-se um eletrodo coberto por PbSO_4 de forma semelhante ao já descrito ($E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e enxaguado com 300 ml de água), mas desta vez com uma velocidade de varredura menor, 5 mV/s , para que o filme formado fosse mais espesso e, conseqüentemente mais fácil de se verificar. Uma relação diretamente proporcional entre carga e espessura pode ser feita para se estimar a espessura dos filmes crescidos com 20 mV/s , que é o caso de todas as outras imagens mostradas até o momento neste item.

A amostra a ser analisada no MEV foi parcialmente cortada com um estilete e em seguida rompida, tracionando as suas extremidades, como ilustrado no esquema

da Figura 59.

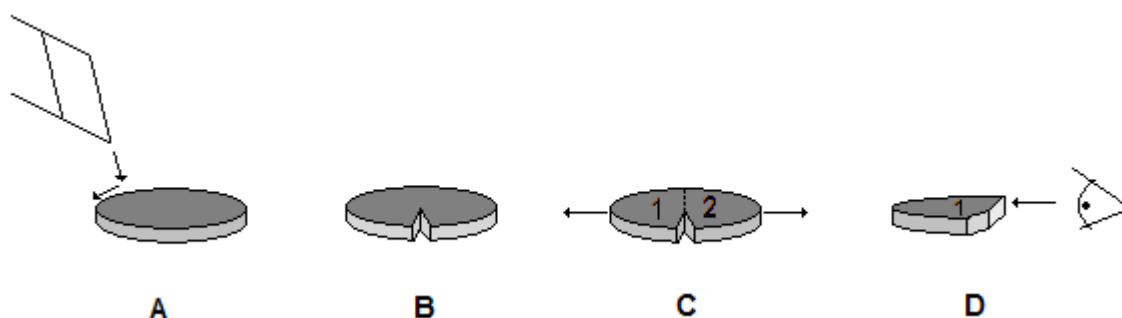


Figura 59 - Esquema da preparação da amostra para análise de espessura de filme. (A) utilizando um estilete, (B) o eletrodo era inicialmente parcialmente cortado. (C) Tracionado por extremidades opostas até romper-se. (D) a região onde houve a deformação e o rompimento será mostrada na Figura 60.

O chumbo é um metal mole com estrutura cristalina CCC, e sofre ruptura tipo dúctil, logo sofre uma considerável elongação antes de romper-se. O PbSO_4 sofre uma ruptura frágil. Logo, submetendo um sistema composto por uma camada de PbSO_4 sobreposta a uma camada de Pb, é de se esperar que seja possível identificar os componentes da estrutura, pois o Pb aumenta muito mais seu comprimento antes de romper-se que o PbSO_4 .

Na Figura 60 se vê a imagem da amostra descrita acima.

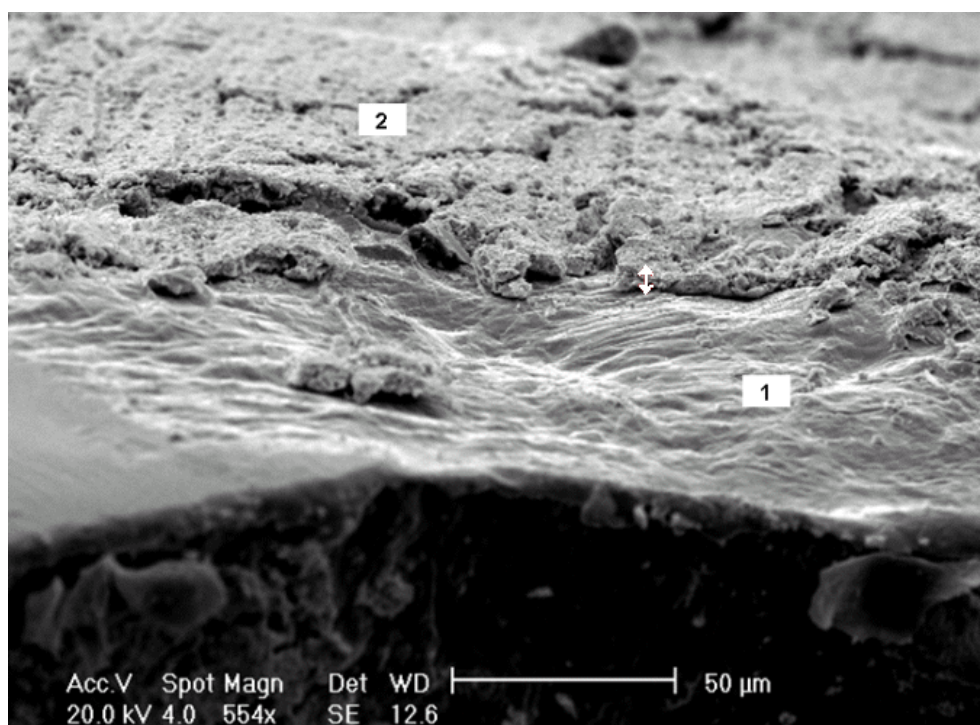


Figura 60 - Imagem de um eletrodo de chumbo onde foi crescido um Filme de PbSO_4 voltametricamente com $E_i = -1,2 \text{ V}$, $t_i = 10 \text{ min}$, $E_\lambda = -0,7 \text{ V}$ e $v = 5 \text{ mV/s}$, de 160 mC/cm^2 , enxaguado com 300 ml de água). O eletrodo foi seccionado ao meio, tracionando extremidades opostas, de tal forma que o substrato de chumbo sofre uma grande elongação antes de romper-se.

Na região “1” da própria Figura 60 é possível ver a superfície do chumbo livre de cristais, exposta pela sua elongação. Na região “2” vê-se o filme de PbSO_4 , o limite entre estas regiões é bem notório e a espessura do filme, assinalada por uma seta, foi medida com uma ferramenta de análise de imagem do próprio MEV e resultou em aproximadamente $4 \mu\text{m}$.

Esta é uma quantidade de sulfato muito maior que a esperada pela lei de Faraday. A hipótese levantada para a origem deste volume de PbSO_4 bem maior que aquele esperado pela formação voltamétrica foi a seguinte: ao se despolarizar o eletrodo, o sistema assume o seu potencial de corrente líquida igual a zero. No caso do chumbo em meio ácido, como já mencionado anteriormente, o potencial de corrente zero é mais catódico que aquele de equilíbrio da reação $2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ [70, 71], logo o equilíbrio que se estabelece é a reação de redução do H^+ juntamente com a de oxidação do Pb^{2+} ($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$), com isso o sistema assume na verdade o seu potencial livre de corrosão [31] e o resultado deste fenômeno é a formação de cristais de PbSO_4 sem a passagem de corrente pelo circuito externo.

Como foi mostrado anteriormente, na discussão da Figura 45, a oxidação do chumbo não cessa apesar da formação do filme insolúvel de PbSO_4 sobre a sua superfície, quando o sistema está no potencial livre de corrosão.

Como durante o enxágüe o sistema Pb/PbSO_4 fica em contato com soluções gradualmente mais diluídas, a dissolução e reprecipitação do PbSO_4 (de cristais pequenos para cristais maiores, de menor energia livre) é favorecida, pois a solubilidade do mesmo aumenta com a diminuição da concentração do ácido [71].

Para contornar este problema experimental, foi realizada uma experiência em que após o crescimento voltamétrico do filme de PbSO_4 sobre o chumbo (idêntico ao realizado anteriormente), a solução de ácido foi gradualmente substituída por uma solução de Na_2SO_4 1 mol/l, mas mantendo o eletrodo polarizado na região passiva de potencial (região após o pico de PbSO_4). Na solução de Na_2SO_4 a atividade do íon H^+ é bem menor do que na solução de H_2SO_4 e a solubilidade do filme de também é pequena naquela solução de devido à presença do íon comum. Somente após a substituição completa é que o eletrodo era enxaguado com água deionizada.

4.5 SUBSTITUIÇÃO DA SOLUÇÃO DE H_2SO_4 POR SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 , APÓS O EXPERIMENTO VOLTAMÉTRICO, MANTENDO A POLARIZAÇÃO DO ELETRODO.

Antes de se iniciar os experimentos de substituição propriamente ditos, foram realizadas voltametrias cíclicas do eletrodo de chumbo na solução de Na_2SO_4 1 mol/l, para se verificar em quais regiões de potencial ocorriam as reações de formação e redução de PbSO_4 e, desta forma, se determinar o potencial no qual o eletrodo deveria ser mantido durante a substituição da solução de ácido. Isso, pois mesmo que o crescimento do filme fosse feito em H_2SO_4 , ao final da substituição o sistema seria $\text{Pb/PbSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 mol/l, e este sistema é que deveria ser mantido em uma região de potencial estável e anódica em relação ao potencial livre de corrosão.

A Figura 61 mostra um resultado típico de uma voltametria de Pb em Na_2SO_4 1 mol/l, utilizando um eletrodo de referência de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4,6 mol/l.

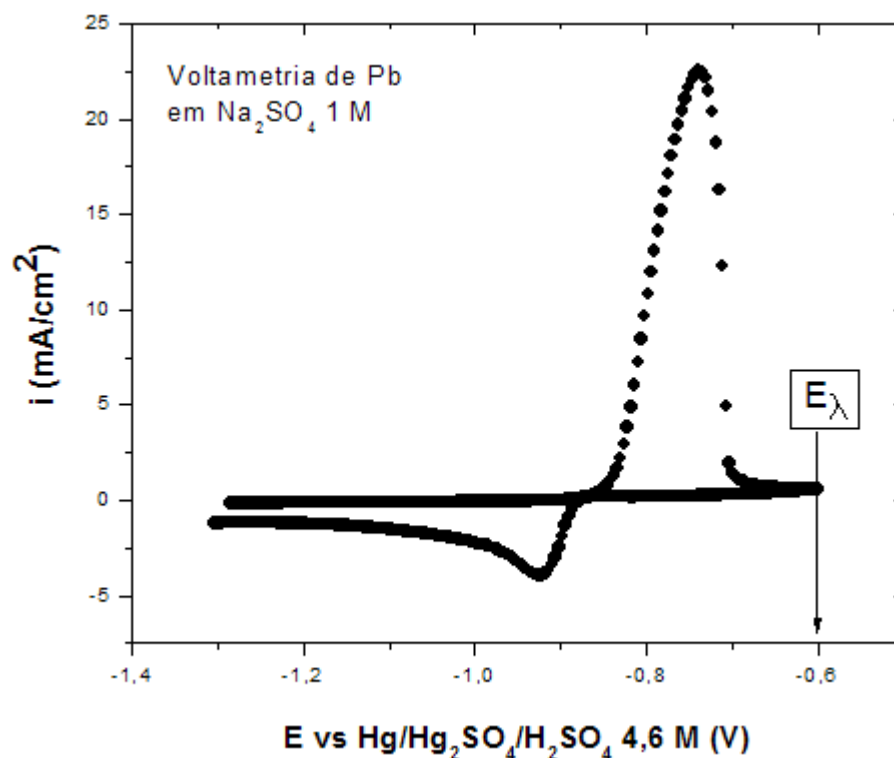


Figura 61 - Voltamograma de um eletrodo de chumbo em solução de Na₂SO₄ 1 M, com $E_i = E_f = -1,3$ V, $t_i = 10$ min, $v = 20$ mV/s, $E_{\lambda} = -0,6$ V. Eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol/l.

Como pode ser visto na Figura 61, o potencial do eletrodo de trabalho (medido contra o eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 4,6 mol/l) deve ser mais anódico que $-0,6$ V, para ficar após o pico de formação do PbSO₄.

Os detalhes da célula eletroquímica e da substituição gradual do ácido pela solução de Na₂SO₄ foram apresentados no item de procedimento experimental.

A Figura 62 mostra a superfície do eletrodo onde foi crescido o filme de PbSO₄ descrito acima (em ácido sulfúrico 4,6 mol/l, com $E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_f = -0,6$ V e $v = 20$ mV/s). Após o término da voltametria, o eletrodo foi mantido polarizado em E_f , e a solução de H₂SO₄ foi gradativamente substituída por uma de Na₂SO₄ 1 mol/l. A substituição foi realizada lentamente (o processo todo durou aproximadamente uma hora) para evitar turbulência na solução.

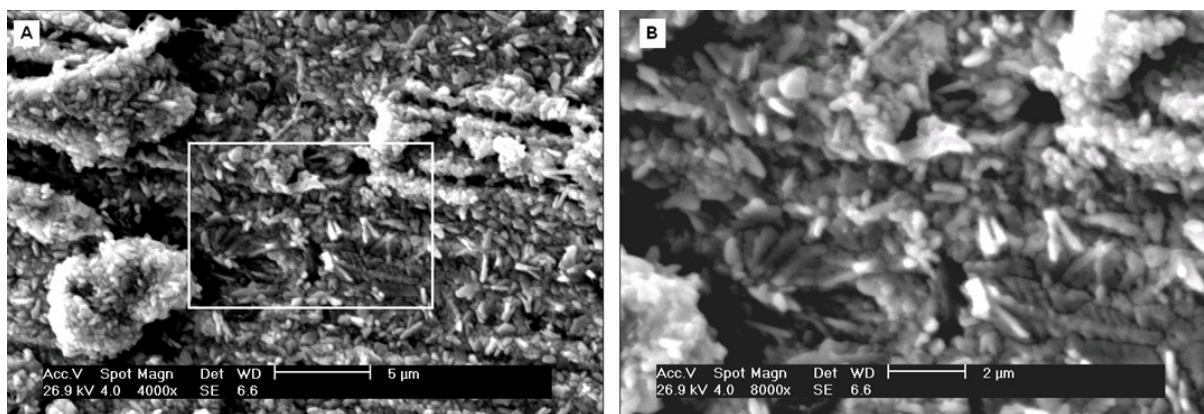


Figura 62 - Filme de PbSO_4 crescido voltametricamente sobre Pb em ácido sulfúrico, $E_i = -1,2$ V, $t_i = 10$ min, $E_f = -0,6$ V e $v = 20$ mV/s. Após o término da medida eletroquímica, o eletrodo foi mantido polarizado na região de passivação de $-0,6$ V e 10 l de solução de Na_2SO_4 1 mol/l foram utilizados para substituir gradualmente a solução de H_2SO_4 . A imagem da direita é uma magnificação da região limitada por um retângulo na imagem da esquerda.

Durante o processo de substituição da solução de ácido pela de sulfato de sódio, acompanhou-se a corrente e, integrando-a no tempo, foi obtido um valor de 70 mC/cm^2 . Somado aos 44 mC/cm^2 resultantes da integração do pico, tem-se um filme de 114 mC/cm^2 (com relação à área geométrica do eletrodo), que deveria corresponder a um filme contínuo de no máximo 280 nm e, como dito anteriormente, se fosse considerar a rugosidade da superfície, este valor deveria ser consideravelmente menor. Apesar disso, a Figura 62A mostra ainda uma superfície coberta por cristais. Nota-se claramente na Figura 62B que inclusive a morfologia dos cristais mudou se comparada com os da Figura 56. No caso da imagem vista na Figura 62B, os cristais parecem crescer direcionados para o observador, perpendicularmente ao substrato.

A interpretação sugerida para este fato observado é que, apesar do elevado volume de solução de Na_2SO_4 utilizada na substituição, ainda deve ter permanecido solução de ácido nas irregularidades da superfície, que, ao despolarizar o eletrodo, favoreceram a corrosão da superfície.

Para verificar esta hipótese, dos cristais terem se formado sem a passagem de corrente externa, foi realizado um novo experimento: o eletrodo foi introduzido numa solução de ácido sulfúrico já polarizado numa região de potencial catódica em relação ao equilíbrio Pb/PbSO_4 (logo que não permite a formação de um filme), mantido nesta condição até que a completa redução de qualquer filme que

eventualmente tenha se formado durante o processo de lixamento e enxágüe. Para a verificação do tempo necessário para essa total redução, utilizou-se o método de Fletcher, descrito anteriormente com o auxílio da Figura 8.

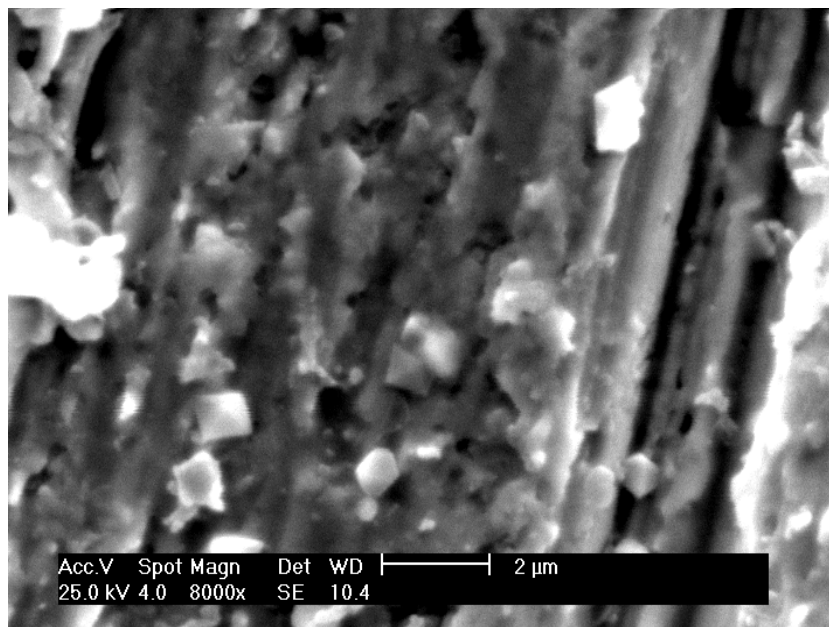


Figura 63 - Superfície de um eletrodo de chumbo que foi lixado até lixa 2500, introduzido polarizado em solução de H_2SO_4 4,6 mol/l, em -1,2 V (região de potencial onde ocorre a redução do Pb^{2+}), mantido assim por 10 min, retirado, enxaguado e seco. Tanto a solução de ácido quanto a água de enxágüe foram desoxigenadas por 30 min com fluxo de N_2 . Todo o experimento foi realizado em atmosfera de N_2 .

Na Figura 63 pode-se verificar que mesmo o eletrodo estando inicialmente livre de qualquer filme e mesmo sem a passagem de uma corrente elétrica anódica externa, ainda houve a formação de cristais na sua superfície. Além dos cristais bem definidos, também pode-se notar que a superfície do chumbo tem uma aparência distinta daquela do eletrodo recém lixado (Figura 40), o que também é um indício de transformações da superfície que não estão relacionadas à passagem da corrente elétrica externa.

Foram vistos neste item diversos indícios de que o filme de PbSO_4 crescido sobre chumbo tem uma parcela contínua que parece preencher os espaços entre os cristais (como visto nas Figuras 52, 55 e 57) e que estes parecem “emergir” desta parcela contínua. As imagens de MFA *in situ*, mostradas no item de Revisão Bibliográfica também podem ser interpretadas de forma semelhante, mesmo que neste caso os objetivos dos experimentos tenham sido distintos.

Mas o mais importante deste item foi a demonstração de que a corrosão do substrato metálico, durante a preparação da amostra para análise morfológica, comprometeu completamente o resultado esperado. Vários métodos foram propostos e testados para se tentar evitar a influência do tratamento intermediário de preparação da amostra (entre a produção eletroquímica do filme e a sua análise propriamente dita) na estrutura do filme voltamétrico, mas o volume de filme observado foi incompativelmente superior àquele produzido durante as voltametrias em todos os casos. É esse conjunto de resultados que apontam para uma inaplicabilidade de análises *ex situ* para o estudo da morfologia de filmes voltamétricos de PbSO_4 .

As técnicas *in situ* parecem ser as ferramentas mais apropriadas para a análise morfológica de filmes eletroquímicos. Por este motivo algumas medidas preliminares foram realizadas, ainda para o caso do chumbo, com o objetivo principal de se determinar as principais dificuldades do uso da técnica que parece ser promissora para a continuação dos trabalhos iniciados nesta tese. Estes resultados iniciais serão apresentados no Apêndice.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho se propôs a avaliar criticamente a forma como são realizadas as análises *ex situ* de filmes de PbSO_4 formados eletroquimicamente sobre o chumbo, sendo que as suas conclusões podem ser estendidas a outros sistemas onde o metal base pode sofrer corrosão posterior à preparação da amostra.

As duas principais motivações foram: a importância tecnológica associada ao sistema, que é a placa negativa de baterias chumbo ácido; e a grande quantidade e importância de trabalhos encontrados na literatura que baseiam suas conclusões em técnicas *ex situ*.

Durante o estudo dos trabalhos já existentes sobre o tema, foram feitas duas constatações:

A primeira é que, pelas análises das imagens de MFA de filmes de PbSO_4 *in situ*, encontradas em trabalhos da literatura, que a princípio não estão sujeitas a deformações causadas por tratamentos intermediários, fornecem indícios de que o filme em questão segue o modelo do filme disrupto descrito anteriormente. Estas conclusões não se encontram nos trabalhos de MFA aos quais se refere aqui. Os autores destes trabalhos tinham outros objetivos ao apresentar suas imagens e as conclusões sobre a morfologia do filme são inéditas e fruto de interpretações livres de tais imagens, próprias desta tese. E além disso, as imagens de MEV dos filmes de PbSO_4 preparados nesta tese, ainda que tenham sido comprometidas pela reação de oxidação do substrato, puderam ser interpretadas segundo o modelo de filme disrupto. Isso baseado na aparente existência de um filme contínuo, com textura diferente da superfície do chumbo metálico, que permeia os cristais observados.

A segunda constatação da revisão bibliográfica foi a falta de rigor com que são descritos os experimentos de análises morfológicas *ex situ* de filmes eletroquímicos, e isso delineou os experimentos iniciais da tese. Viu-se a necessidade de se determinar um procedimento experimental claro para a preparação das amostras a serem analisadas em MEV. Com este objetivo foram testados diferentes procedimentos de pré-tratamento, a fim de se aplainar e limpar a superfície do eletrodo antes da medida eletroquímica. Um dos procedimentos testados, que consistiu em diversos lixamentos sucessivamente mais finos, alternados com ataques químicos, seguido de polimento com pasta de alumina e finalizado com ataque químico brando, dentre todos os procedimentos testados, foi o

que produziu a superfície do chumbo mais plana, com menor nível de irregularidades e livre de partículas abrasivas. Mas quando os eletrodos submetidos a este tipo de pré-tratamento foram utilizados para medidas eletroquímicas, obtiveram-se resultados muito aquém de outros encontrados na literatura, no quesito reprodutibilidade. Logo, este método foi preterido por outro onde não foram realizados o polimento e ataque químico final, pois com este outro método foram possíveis realizar medidas com grande reprodutibilidade, apesar de gerar um eletrodo com maior rugosidade superficial.

Foi verificada também a influência da corrosão atmosférica na morfologia da superfície de eletrodos de chumbo quando estes eram mantidos cobertos por finas camadas de água/eletrólito. Foi mostrado que se forma uma camada de óxido (ou sulfato) de chumbo sobre a superfície do eletrodo que, mesmo sendo insolúvel e permanecendo sobre a superfície do mesmo, não impede a continuação da oxidação. Mostrou-se com isso a necessidade de se trabalhar sob atmosfera controlada, livre de O_2 , durante todo o processo de preparação da amostra.

Numa etapa seguinte, agora já após o crescimento eletroquímico do filme de $PbSO_4$ no eletrodo, mostrou-se que o enxágüe da superfície é crítico, pois a retirada completa de eletrólito do eletrodo é necessária, porém, um volume muito grande de água utilizada no enxágüe pode comprometer a morfologia observada pela dissolução do filme. Este detalhe também foi ignorado nos trabalhos encontrados na literatura, provavelmente devido à baixa solubilidade do $PbSO_4$. Mostrou-se que ao se variar o volume de água no enxágüe de um eletrodo para o outro, varia-se também a morfologia observada, e que esta tendência só é descontinuada para volumes entre 250 e 500 ml de água. Desta maneira determinou-se o volume de água a ser utilizado no enxágüe dos eletrodos (300 ml aproximadamente).

Em seguida foram apresentados os resultados referentes ao estudo morfológico do filme propriamente dito. Análises quantitativas criteriosas, utilizando ferramentas de manipulação e análise de imagens digitais, mostraram que os volumes dos filmes observados nas imagens de MEV eram consideravelmente superiores ao esperado pela quantidade de carga elétrica, medida na geração do mesmo filme. Foi utilizado um método inédito para estimar a espessura do filme, baseado na diferença de ductibilidade entre o filme de $PbSO_4$ propriamente dito e o substrato de chumbo.

O motivo desta discrepância na quantidade de $PbSO_4$ foi atribuído à oxidação

da superfície no seu potencial livre de corrosão, devido à ocorrência da reação catódica (complementar à de oxidação) de redução do H^+ . Um método foi proposto para tentar evitar a corrosão atmosférica, pela inibição da reação complementar. Isso foi feito diminuindo a atividade dos íons H^+ , realizando uma substituição da solução de ácido sulfúrico por outra de sulfato de sódio, após o experimento voltamétrico, mas sem interrompê-lo, mantendo a polarização do eletrodo e mantendo todo o sistema em atmosfera livre de O_2 durante todo o processo. Para isso foi utilizada uma célula eletroquímica especialmente projetada para tal objetivo.

Os resultados obtidos para estes experimentos ainda demonstraram uma forte influência de reações indesejadas, pois a quantidade de cristais observados foi também bem maior que o esperado pelo valor da carga voltamétrica de formação do filme. Isto levou à conclusão da aparente inaplicabilidade de técnicas *ex situ* para o estudo de filmes de $PbSO_4$ em meio de ácido sulfúrico. Este fato também deve ser considerado em outros sistemas eletroquímicos, onde a corrosão do metal seja termodinamicamente possível e os filmes formados permitam a passagem de corrente elétrica/iônica.

Sugestões para a continuação destes trabalhos se encontram no item 6, “Trabalhos Futuros” e alguns resultados de experimentos iniciais serão apresentados no capítulo 7, o Apêndice.

6. TRABALHOS FUTUROS

Resolver o problema de irreprodutibilidade das medidas eletroquímicas com eletrodos submetidos a tratamento prévio que inclui polimento e ataque químico, isso, pois este tipo de preparação foi a que forneceu eletrodos com menor rugosidade. Além disso, uma baixa rugosidade é pré-requisito para outras linhas de trabalho possíveis.

Utilizar eletrodos de chumbo com menor nível de rugosidade nos experimentos, para facilitar o seu enxágue e assim tentar minimizar o efeito da corrosão pela presença de eletrólito residual.

Realizar medidas de MFA com eletroquímica *in situ*.

Determinar os parâmetros relativos ao modelo de filme disrupto utilizando um método de análise de superfície rigoroso, e utilizar o modelo para simular o processo de recarga de um eletrodo negativo de bateria chumbo ácido.

7 APÊNDICE

Duas linhas distintas possíveis continuações para os trabalhos desta tese serão apresentadas neste item.

A primeira delas é a análise da morfologia de superfícies submersas de chumbo utilizando MFA *in situ*. Foram realizados alguns experimentos preliminares para se estudar a oxidação do chumbo quando imerso em água, na presença de O₂ atmosférico. À princípio dedicou-se à verificação da influência de alguns parâmetros experimentais na qualidade das imagens obtidas. Como foram obtidas imagens com distorções (provavelmente devido a interação do cantilever do MFA com a água), verificou-se também a necessidade de se discutir o uso de ferramentas de tratamento e análise de imagens digitais, para se diminuir essas distorções.

A segunda linha de trabalho que pode ser embasada nesta tese é o desenvolvimento de um modelo matemático teórico para a redução do PbSO₄, que pode ser utilizado para o dimensionamento de métodos otimizados de carga de placas negativas. Mas como visto nesta tese que a estrutura do filme de PbSO₄ crescido eletroquimicamente sobre Pb em ácido sulfúrico ainda carece de mais estudos para sua definição, utilizou-se um modelo de filme de cristais (equivalente ao filme disrupto) encontrado na literatura para equacionar o problema. A solução do problema e um algoritmo inicial foram propostos e serão apresentados no item 7.2.

7.1 IMAGENS DE MFA DE SUPERFÍCIES DE CHUMBO AO AR E SUBMERSAS EM ÁGUA.

Como no caso de imagens de microscopia de força atômica, nas escalas que são interessantes para este trabalho, as irregularidades vistas nos eletrodos submetidos ao pré tratamento de lixamento são muito grandes, optou-se inicialmente por trabalhar com o eletrodo submetido a polimento e ataque químico, como foi descrito no item 3.1 procedimento (c).

A imagem da superfície do eletrodo ao ar, pode ser vista na Figura 64.

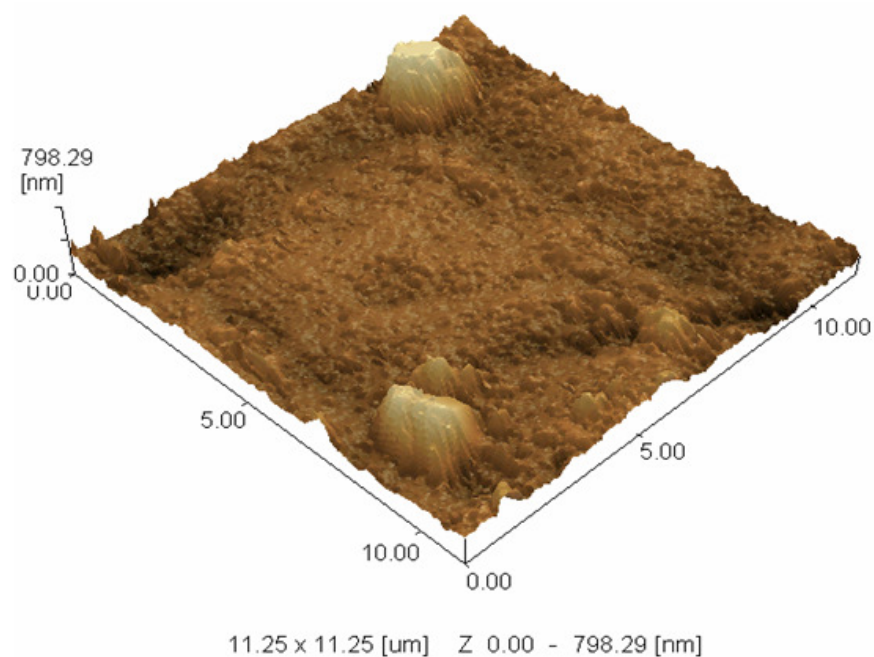


Figura 64 - Imagem tridimensional feita por AFM da superfície de um eletrodo de chumbo lixado até lixa 2500, polido até alumina 0,05 μm e submetido a ataque químico (água deionizada, ácido acético, ácido nítrico 16:3:4, aplicado com algodão por swab [75]).

Na Figura 64 é possível observar duas grandes saliências nas periferias da imagem, da ordem de 2 μm de diâmetro, que podem ser da alumina de polimento de diâmetro nominal de 5 μm . Além da imagem tridimensional é possível também gerar a imagem bidimensional, de vista superior, da mesma região da amostra, e observações em diferentes perspectivas podem ser complementares na análise superficial. A imagem em 2D mencionada pode ser visto na Figura 65.

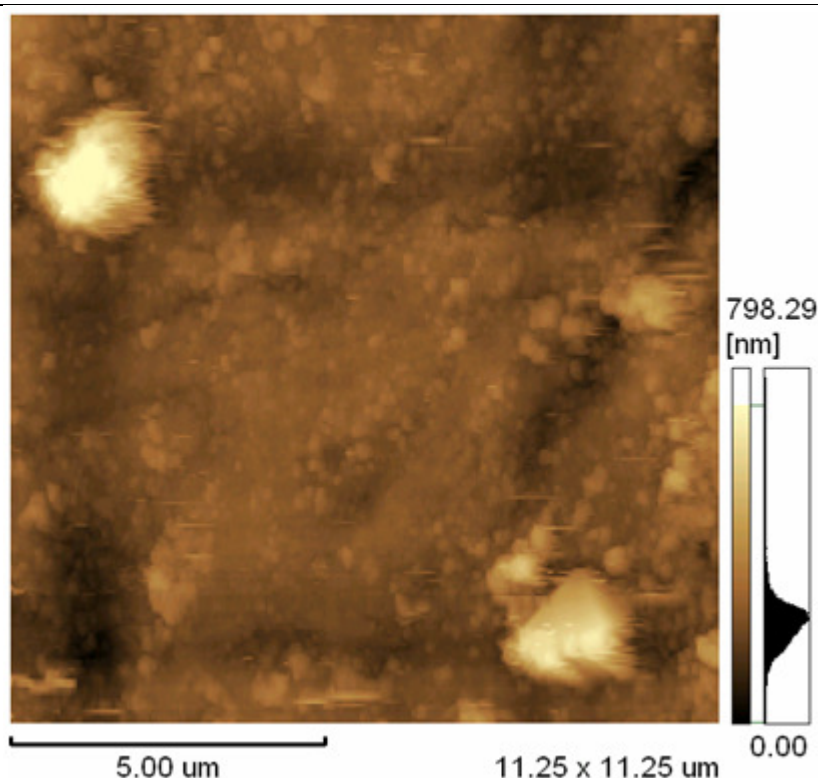


Figura 65 - Imagem 2D, vista de topo da região já mostrada na Figura 64.

Observando a Figura 65, fica nítido que as irregularidades menores vistas na Figura 64 são, aparentemente, partículas esféricas com diâmetro entre 50 e 150 nm (pelo menos as mensuráveis nesta magnificação). Pela barra de relação altura/cor vista no lado direito da imagem, é possível verificar que a maior parte do relevo da figura tem altura em torno de 200 nm.

Como já foi visto anteriormente, o chumbo sofre oxidação se submerso em água na presença de oxigênio. Então, para se verificar este fenômeno, foi colocada uma gota de água sobre a amostra e realizadas varreduras para se acompanhar a variação na morfologia da amostra.

A imagem da superfície do chumbo após 10 min submersa em água na presença de oxigênio do ar pode ser vista na Figura 66.

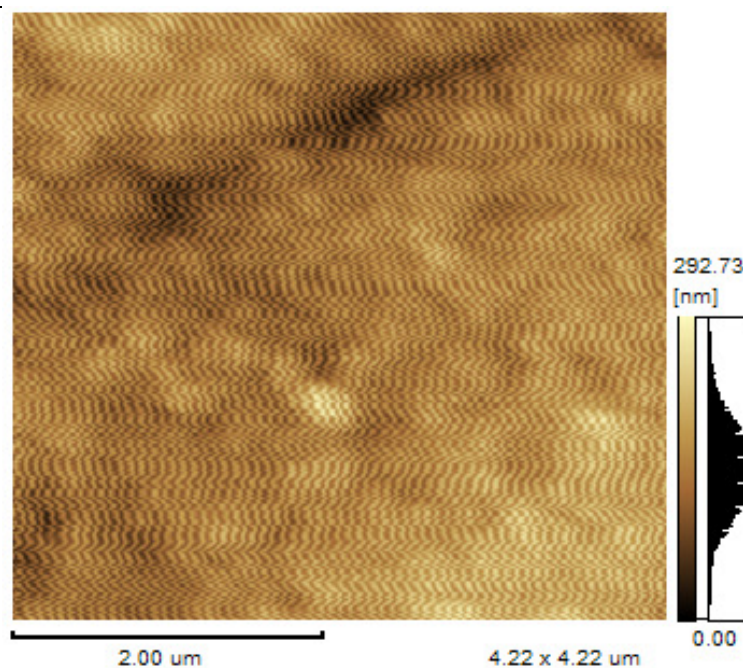


Figura 66 - Magnificação da região central da imagem mostrada na Figura anterior, mas após ter permanecido 10 min imersa em água. Imagem do crescimento do PbO in situ.

É possível verificar que a presença da água causou alguma interferência na imagem ao interagir com a ponta de prova e o cantilever durante a varredura da superfície. Aplicando um filtro tipo média, ferramenta nativa do próprio software de controle e análise de imagens do MFA, é possível melhorar a imagem, e o resultado é mostrado na Figura 67. Ao final deste item será feita uma descrição mais detalhada do mecanismo deste filtro digital de imagem.

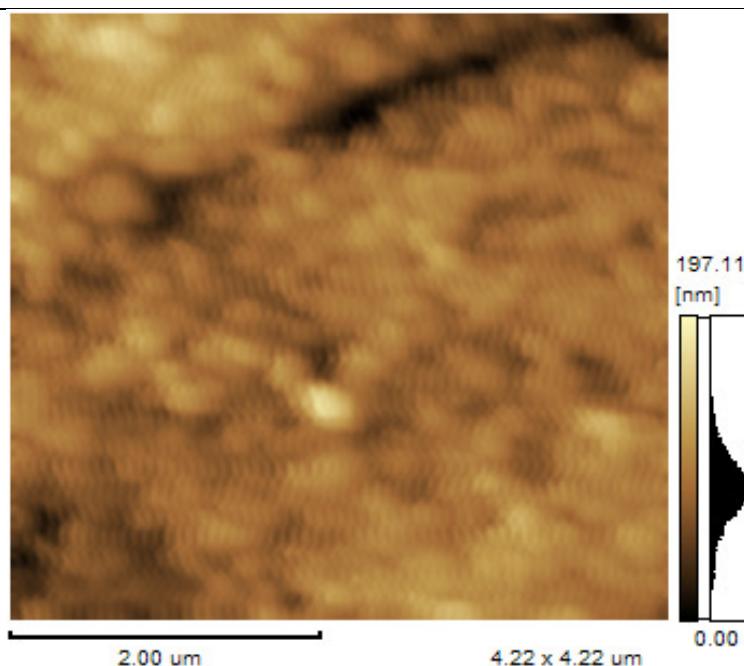


Figura 67 - Imagem da Figura anterior após aplicação de um filtro à mesma

O filtro diminui o ruído visto na Figura 66, compromete um pouco a nitidez dos limites entre os cristais de PbO , suaviza a distribuição de alturas dos diferentes pontos do relevo (como pode ser visto comparando as barras de relação altura/cor), mas permite que a imagem seja analisada mais claramente.

Os cristais vistos nesta imagem são bem menores e não tem as faces tão bem definidas quanto aqueles vistos em experimento semelhante, mas analisado por MEV (Figura 44). Existem dois motivos para esta discrepância, o primeiro é que a superfície do chumbo polido e submetido a ataque químico tem uma reatividade diferente daquela do eletrodo simplesmente lixado (que é o caso daquele visto na Figura 44) e o segundo é que o eletrodo observado por MEV teve de ser seco antes da sua observação, e neste processo a superfície passou por um transiente, mesmo que muito breve, na espessura da camada de líquido. Ao diminuir o volume de líquido sobre o eletrodo, força-se que íons Pb^{2+} que tenham se dissolvido, depositem, pelo limite de solubilidade, e também facilita o aceso de O_2 atmosférico à superfície do eletrodo por difusão através da película fina de água.

Vários parâmetros do microscópio de força atômica devem ser ajustados apropriadamente para que se tenha uma boa imagem de uma superfície submersa em líquido, como por exemplo, a intensidade da interação da ponta com a amostra (o chamado “operating point”), as constantes do controlador que mantém o cantilever no set point (ou seja no “operating point”) e a velocidade de varredura da ponta de prova. Destes parâmetros citados, apenas a velocidade de varredura foi

estudada de forma mais detalhada.

A importância de um valor de taxa de varredura apropriado já foi discutida no item de revisão da bibliografia; a técnica de análise morfológica aplicada à eletroquímica *in situ*, deve ser aplicável para o estudo de fenômenos transientes, logo o período de tempo necessário para a geração de uma imagem deve ser tal que não comprometa a morfologia da mesma. Mas a obtenção de uma boa imagem de um fenômeno transiente não implica somente em um aumento na velocidade de varredura do MFA. Para que a aquisição da imagem seja mais rápida, a sonda e o cantilever MFA devem se mover mais rapidamente sobre a amostra, o que pode comprometer a qualidade da mesma, principalmente, no caso da amostra estar submersa em um líquido.

Visando obter na prática um compromisso entre qualidade e tempo de geração da imagem, foi realizado o seguinte experimento: um eletrodo de chumbo foi lixado e polido até alumina 0,05 μm e submetido a ataque químico com solução de ácido acético, ácido nítrico e água deionizada (3:4:16 em volume), foi levado ao MFA e imerso em água deionizada. Foram feitas imagens até que não se observasse mais variações significativas da superfície, para que se pudesse verificar a influência apenas da taxa de varredura na morfologia verificada da superfície. Em seguida foram geradas as imagens com diferentes taxas de varredura.

A Figura 68 mostra a imagem de uma região de 2 x 2 μm da superfície do eletrodo, varrida com uma taxa de 1 Hz (uma linha por segundo), após ser tratada com um filtro para minimizar o ruído. O mesmo filtro foi aplicado a todas as imagens deste estudo.

A imagem não está muito nítida se comparada com aquelas encontradas na literatura e mostradas no item de revisão bibliográfica, indicando que outros parâmetros da técnica ainda precisam ser mais bem ajustados. Os cristais vistos na amostra não têm suas bordas bem definidas, e, nesta imagem, aparentam ter em torno de 250 nm de tamanho médio. O valor médio da altura dos cristais, medida nesta imagem é de aproximadamente 60 nm, o que não quer dizer que essa é a altura média dos cristais de PbO, e sim que a diferença média de altura entre eles na imagem medida é de 60 nm.

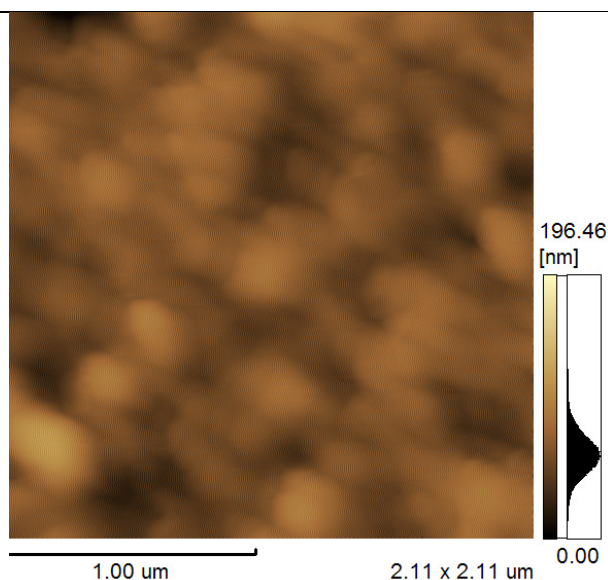


Figura 68 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 1 Hz (uma linha por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 9 min para ser gerada.

Na Figura 69 é vista uma imagem da mesma região, que foi gerada com uma taxa de 10 Hz, levou cerca de 1 min para ser feita e que foi submetida ao mesmo pós tratamento (filtro para minimizar o ruído) que a imagem anterior.

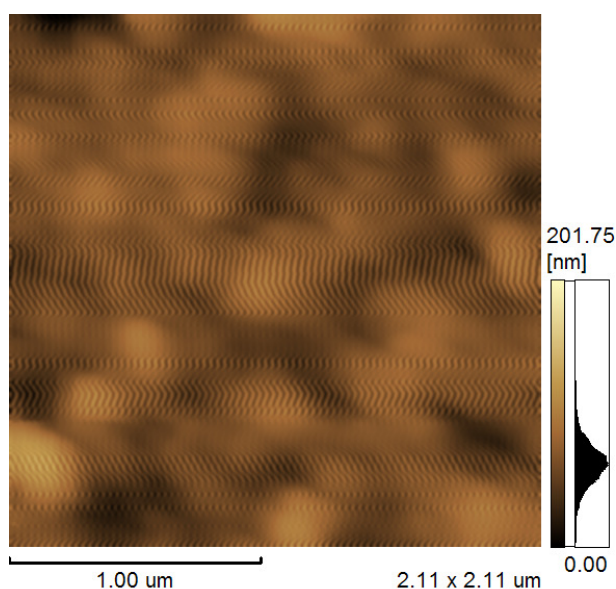


Figura 69 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 10 Hz (dez linhas por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 1min para ser gerada

De um modo geral verifica-se o mesmo relevo que o da Figura 68, com um pouco de ruído remanescente, o que sugere que melhores imagens são obtidas com menores taxas de varreduras. Mas, dependendo do nível de detalhe que se precisa estudar, uma imagem gerada a 10 Hz pode ser aceitável, levando-se em consideração que o tempo necessário para a geração desta imagem é de apenas 1 min contra 10 min necessários para gerar a imagem da Figura 68.

A discussão comparativa entre as Figuras 70 e 71, será repetida para o caso de Figuras com magnificação duas vezes menor, como será visto nas Figuras 72 e 73.

A Figura 70 mostra uma imagem de 4 x 4 μm do mesmo eletrodo tratado até então, submetido ao mesmo pós tratamento com filtro de ruído e gerada com uma taxa de 5 Hz.

A superfície é semelhante às aquelas já vistas, os cristais têm a mesma morfologia e tamanho médio. É possível notar ainda algum ruído e que a nitidez dos limites entre os cristais é maior nesta imagem que nas anteriores.

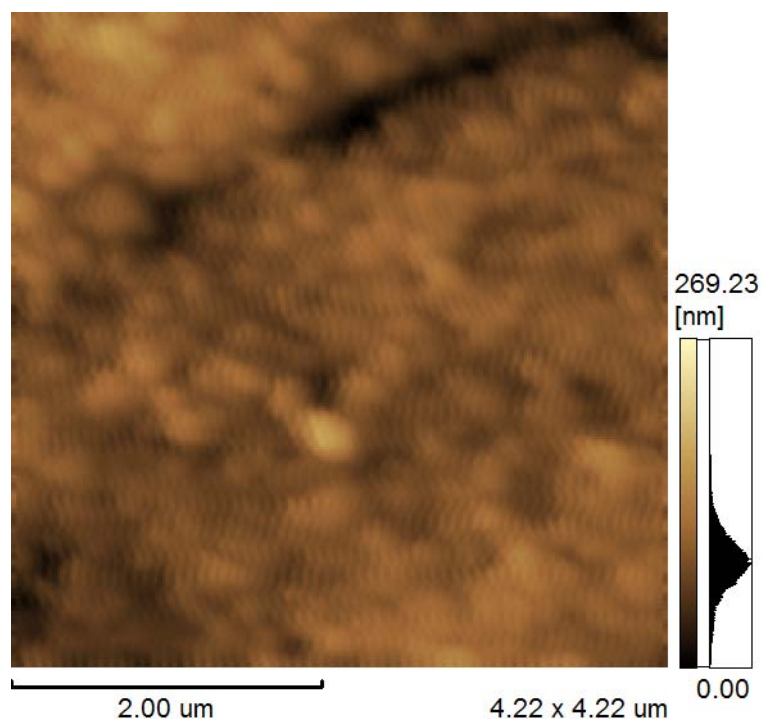


Figura 70 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 5 Hz (cinco linhas por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 2 min para ser gerada

Nesta mesma região e com esta mesma magnificação, foi repetida a análise

morfológica e a imagem foi gerada desta vez com 10 Hz. O resultado é mostrado na Figura 71.

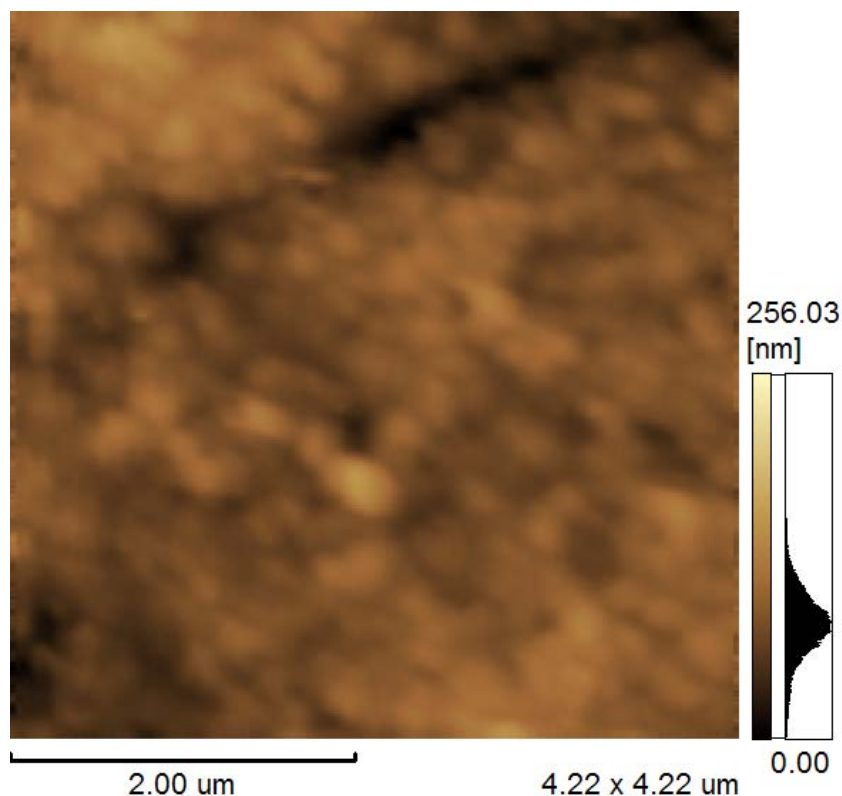


Figura 71 - Imagem de MFA de um eletrodo de chumbo imerso em água, onde se formaram cristais de PbO pela corrosão atmosférica do substrato. A taxa de geração de imagens foi de 10 Hz (dez linhas por segundo), sendo que esta imagem levou cerca de 1 min para ser gerada.

Apesar de se ter aumentado a taxa de varredura, nota-se que a quantidade de ruído na imagem diminuiu nesta imagem, se comparada com a da Figura 70, ao contrário do que aconteceu para as imagens de 2 x 2 μm, o que leva à conclusão que a interferência verificada nas imagens é fruto de uma combinação de fatores e não pode ser manipulada apenas variando a taxa de varredura.

Aparentemente os cristais na Figura 70 estão mais nítidos que na Figura 71, ou seja, é mais fácil determinar os limites entre os cristais na Figura 70 que na Figura 71. Mas sabe-se que este é um julgamento subjetivo, e por isso foi proposto um método de se tentar quantificar o critério nitidez.

Utilizando o software ImageJ, é possível avaliar o perfil de intensidade dos pixels em uma linha qualquer escolhida numa figura. Traçando-se uma linha que cruze por dois ou mais cristais, o perfil de intensidade dos pixels deve variar de forma a representar a imagem vista. Como o contraste utilizado pelo equipamento

de controle do MFA faz com que pontos mais altos da amostra correspondam a pixels mais brilhantes na imagem, logo o perfil de intensidade de uma linha que cruza vários cristais deveria ser alto no centro dos cristais e baixo nas extremidades. Quanto mais marcantes forem as variações no perfil de intensidade dos pixels, mais nítida é a imagem por ele representada.

A Figura 72 mostra as imagens de ambas as Figura 70 e 71 sendo que as regiões das imagens onde foi medido o perfil de intensidade dos pixels estão marcadas por linhas brancas. Os respectivos perfis se encontram nas figuras seguintes.

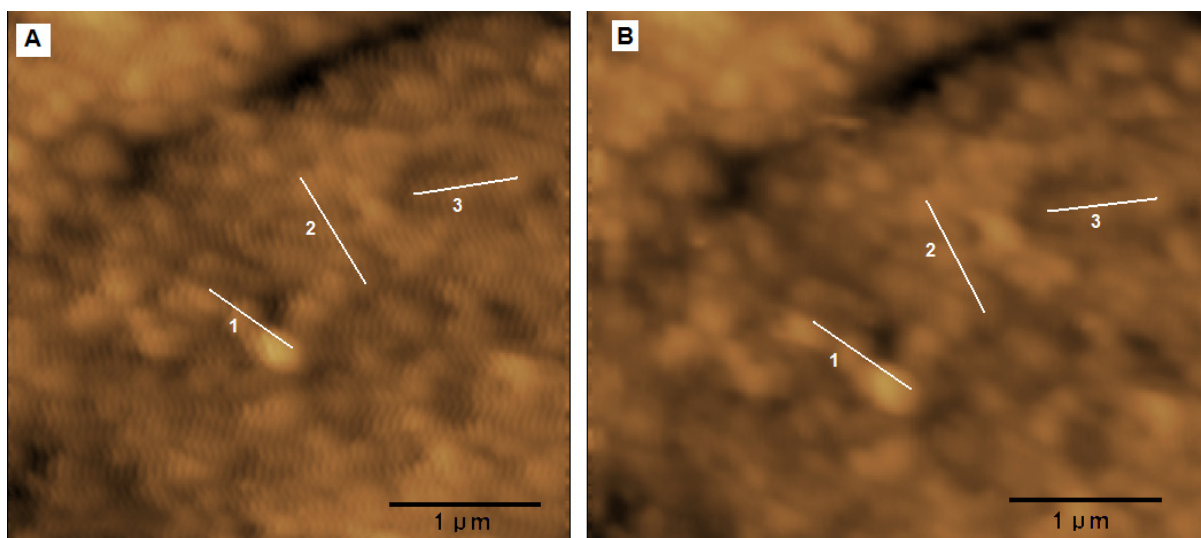


Figura 72 - Imagens de MFA de uma superfície de Pb, submersa em água e coberta por cristais de PbO. As linhas brancas são as regiões onde foram medidos os perfis de intensidade dos pixels, que serão mostrados adiante. A imagem (A) foi gerada com uma taxa de 5 Hz (em 2 min), enquanto que a imagem (B) com 10 Hz (em 1 min).

Os perfis das linhas número 1 de ambas as imagens da Figura 72 são mostrados na Figura 73.

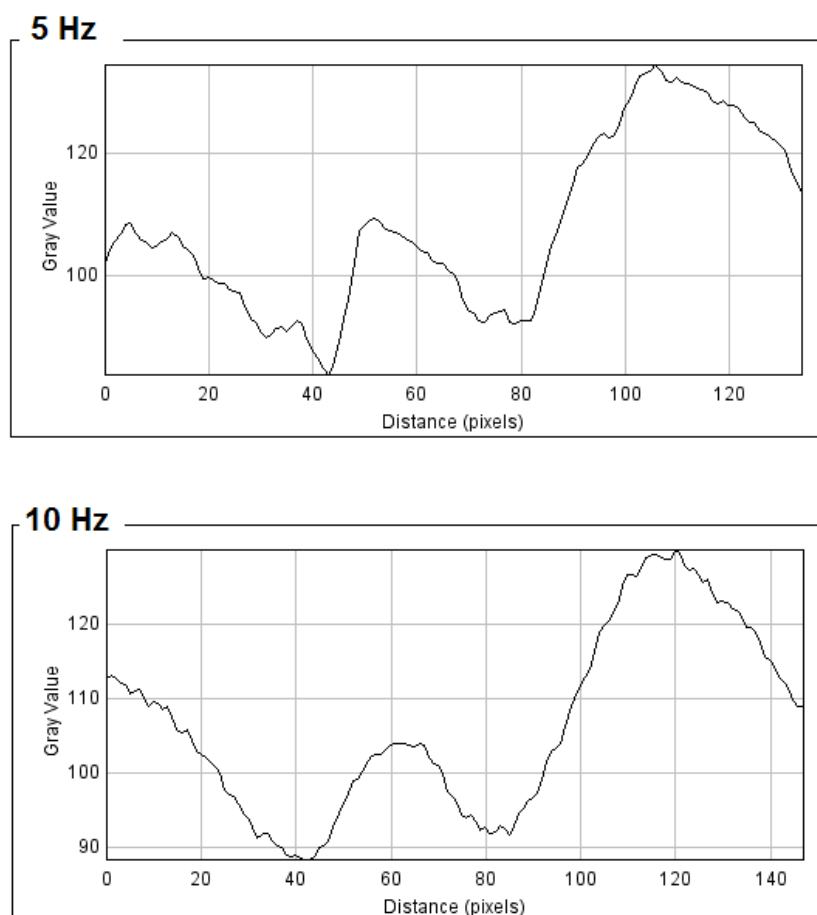


Figura 73 - Perfis de intensidade de pixels medidos nas linhas marcadas pelo número “1” nas imagens da Figura 72. O gráfico superior é do perfil na imagem gerada com taxa de varredura de 5 Hz e o inferior do perfil na imagem de 10 Hz.

Nota-se que os valores de intensidade são semelhantes, o perfil na imagem de 10 Hz é mais suave, devido à menor quantidade de ruído e os vales (partes mais escuras, portanto os limites entre os cristais) são ligeiramente mais nítidos na imagem de 10 Hz.

Os perfis das linhas “2” mostrados nas imagens da Figura 72 são Figura 74.

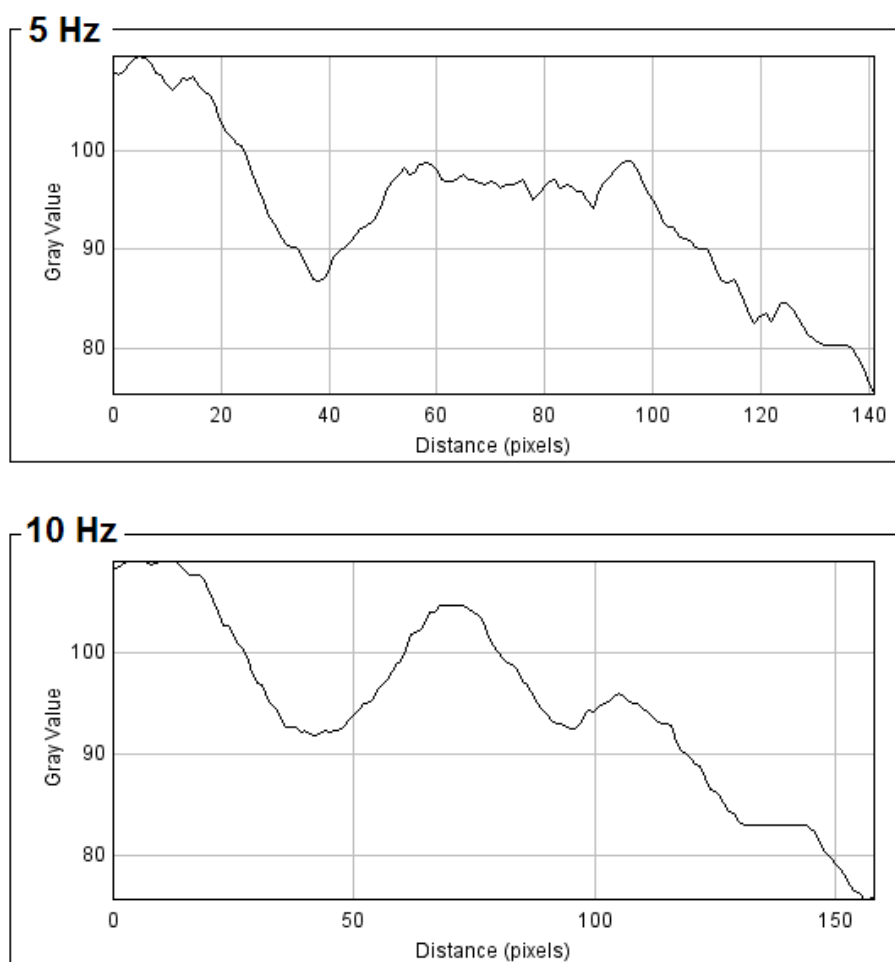


Figura 74 - Perfis de intensidade de pixels medidos nas linhas marcadas pelo número “2” nas imagens da Figura 72. O gráfico superior é do perfil na imagem gerada com taxa de varredura de 5 Hz e o inferior do perfil na imagem de 10 Hz.

Neste caso, além da pequena diferença na suavidade das linhas (ainda devido à maior quantidade de ruído na imagem gerada com 5 Hz) também se pode ver com maior definição os picos de intensidade no perfil 2 da imagem gerada com 10 Hz. Pode-se identificar claramente três picos (três cristais) no gráfico inferior, e apenas 2 no superior.

E o perfil de intensidade da linha “3” mostradas nas imagens da Figura 72, são mostrados na Figura 75.

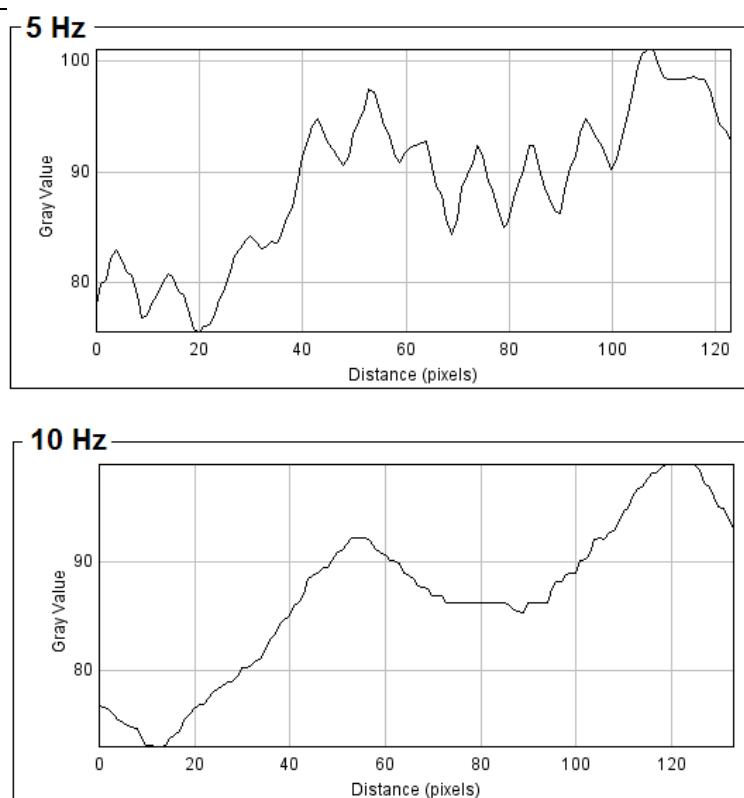


Figura 75 - Perfis de intensidade de pixels medidos nas linhas marcadas pelo número “3” nas imagens da Figura 72. O gráfico superior é do perfil na imagem gerada com taxa de varredura de 5 Hz e o inferior do perfil na imagem de 10 Hz.

Vê-se novamente a questão do ruído na imagem, mas neste caso chegando a comprometer a identificação da partícula central do perfil (“Distance” de aproximadamente 50, no eixo das abscissas de ambos os gráficos).

Como dito anteriormente, a nitidez de uma imagem ou de um detalhe em uma imagem, é um critério subjetivo, salvo situações óbvias. No caso das Figura 70 e 71, considerou-se que a Figura 70 (imagem gerada com 5 Hz), apesar de mais ruidosa, aparentava ter seus cristais mais definidos. Mas os perfis de intensidade analisados permitem afirmar que a imagem da Figura 71, mesmo tendo sido gerada mais rapidamente e apresentar menos ruído, tem seus cristais mais definidos.

Cabe salientar que utilizando o próprio software de controle do MFA é possível gerar perfis semelhantes aos mostrados nas figuras 73 a 75, mas que relacionam a “altura” (eixo z) ao longo de uma linha traçada na imagem, como pode ser visto na Figura 76:

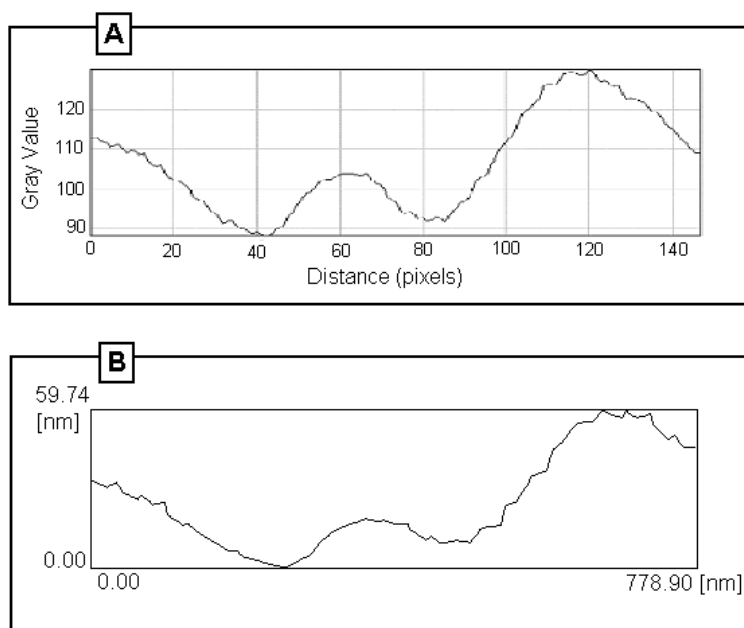


Figura 76 - (A) Perfil de intensidade de pixels medido na linha marcada pelo número “1” na imagem de 10 Hz da Figura 72. (B) E perfil de altura ao longo da mesma linha da mesma imagem.

Mesmo sendo esta uma representação aparentemente mais simples de ser interpretada, preferiu-se utilizar a representação de intensidade dos pixels ao longo da linha pelo seguinte fato: As intensidades (cores) dos pixels vistos nas imagens de MFA são, na realidade, uma convolução entre a altura do relevo na amostra e sinais externos ou interações não desejadas do cantilever com a água na amostra (ruídos). Por este motivo, para que fosse julgada a nitidez das imagens, preferiu-se não utilizar um gráfico de alturas ao longo de distintas linhas nas imagens de MFA (como visto na Figura 76), para evitar a interpretação errônea de que as imagens vistas são puramente representações das alturas dos relevos das amostras.

Taxas maiores de varredura foram testadas, mas não foram apresentadas e analisadas, pois fornecem imagens muito distorcidas. Vários testes foram realizados, mas a Figura 77 sintetiza os resultados relevantes.

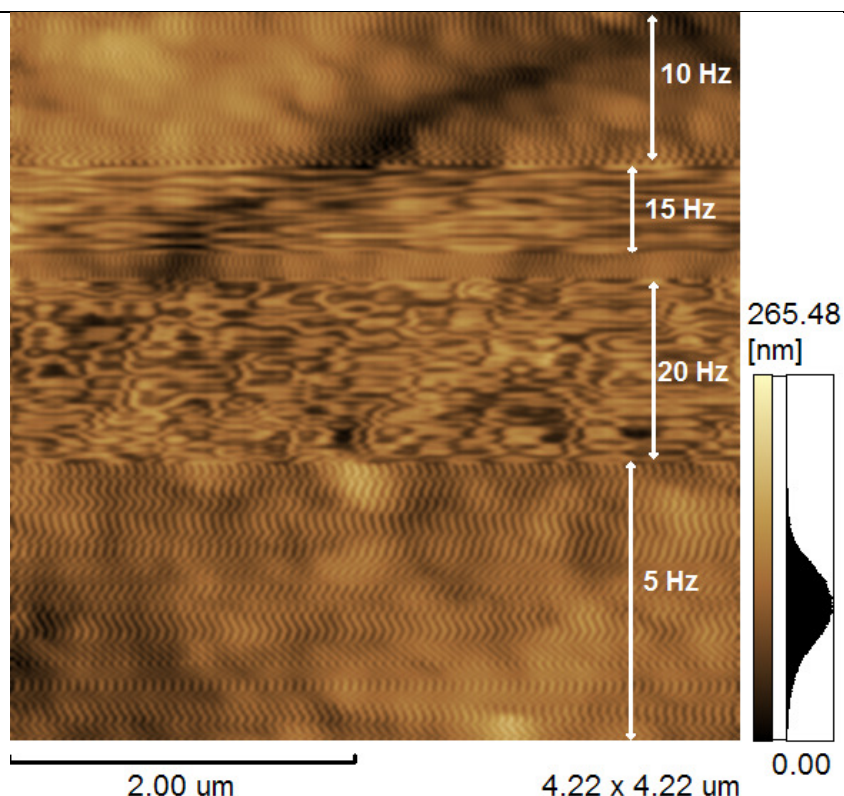


Figura 77 - Imagem de MFA da superfície de um eletrodo de chumbo coberto por cristais de PbO, imersa em água. As diferentes regiões da amostra foram mapeadas utilizando diferentes velocidades de varredura da ponta de prova do MFA. As taxas estão apresentadas na figura.

Como pode ser visto, à velocidades acima de 15 linhas por segundo a resposta do sistema não corresponde mais à superfície esperada da amostra.

7.1.1 Pós tratamento das imagens de MFA

Como dito anteriormente, os experimentos desenvolvidos com crescimento de óxido e análise morfológica por MFA *in situ*, foram uma contribuição inicial a uma possível linha de pesquisa. Estes trabalhos foram motivados pelas conclusões obtidas com os resultados de análises de filmes voltamétricos de PbSO₄ por MEV.

Nesta etapa alguns parâmetros inerentes à técnica não foram propriamente estudados e ajustados.

Devido ao fato de se ter negligenciado, conscientemente, a otimização dos parâmetros do MFA para análises morfológicas *in situ*, foram obtidas imagens com elevado nível de ruído, como pôde ser visto na Figura 66.

Na tentativa de se contornar este problema (e não solucioná-lo) às imagens de MFA foram aplicados filtros tipo média, encontrados em vários softwares de tratamento de imagens, para melhorar a sua nitidez. As ferramentas encontradas em

softwares de análise e tratamento de imagens, são muito úteis em vários aspectos, inclusive pela possibilidade de se realizar análises quantitativas precisas em imagens (como pode ser visto acima). Mas é necessário conhecer qual o processo está por trás de uma dada ferramenta, para que se possa aplicá-la de maneira adequada. Por exemplo, o filtro de “média”, utilizado nas imagens de MFA mostradas neste item, substitui cada ponto (pixel) de uma imagem, pela média ponderada dos pixels vizinhos. Mais especificamente, cada pixel de uma imagem pode ser visto como um elemento de uma matriz cujo valor é a sua cor (no caso de uma imagem colorida ou seu tom de cinza, caso a imagem seja em escala de cinza). Na aplicação de um filtro, uma “janela” percorre cada ponto da imagem modificando-o. Esta janela é na realidade uma matriz (que no caso do presente trabalho era uma matriz 3x3) cujos elementos são os pesos que se dá a cada um dos pixels vizinhos na transformação do pixel central. Por exemplo, consideremos que a matriz abaixo seja um filtro.

N	N	N
N	P	N
N	N	N

Ao ser aplicado este filtro a uma imagem, a intensidade de cada ponto (supondo que seja uma imagem em tons de cinza) na nova imagem será igual a $(8N+P)/D$. O parâmetro “D” é o chamado “divisor” do filtro.

Um filtro em que os valores “N” fossem iguais a zero e “P” e “D” fossem iguais a 1, manteria a imagem inalterada.

Em um filtro da seguinte forma:

0	0	0
0	0	2
0	0	0

O valor do próprio pixel na imagem original não influencia o pixel na sua mesma posição da imagem final. Um filtro deste tipo moveria todos os pontos de uma dada imagem para a esquerda e os deixaria duas vezes mais brilhante.

Dependendo dos diferentes valores da matriz, se obtém diferentes tipos de filtros.

No caso do filtro aplicado às imagens mostradas neste item, não se tem acesso aos valores exatos elementos da matriz de transformação, mas deve ser algo semelhante a;

0	1	0
1	1	1
0	1	0

Um filtro que suaviza as diferenças entre os pixels vizinhos (no caso das imagens deste item, geradas pelo ruído do experimento).

7.2 MODELO MATEMÁTICO PARA REDUÇÃO DO FILME DE PbSO_4 SOBRE Pb EM H_2SO_4

Como dito anteriormente, o filme de PbSO_4 foi considerado como sendo um conjunto de cristais sobre o Pb , para a modelagem matemática do problema de redução deste filme (recarga da placa negativa). Esta geometria que serviu de base para o problema foi baseada no trabalho de Kanamura e Takehara [89,90] e é ilustrada na Figura 78.

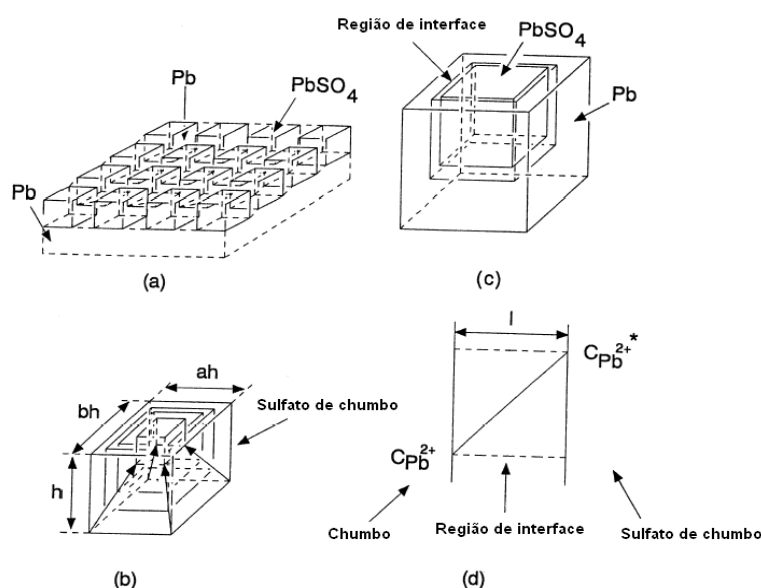


Figura 78

(a) Ilustração esquemática de cristais de sulfato de chumbo depositados sobre chumbo. (b) Variação no tamanho do cristal de sulfato de chumbo durante a redução. (c) Modelo para o local da reação. (d) Perfil de concentração na interface chumbo/sulfato de

chumbo.

Kanamura e Takehara [89, 90] utilizaram um modelo deste tipo, ilustrado na Figura 78, para simular matematicamente curvas de $I \times E$ da redução do filme de $PbSO_4$. O ponto central deste trabalho é a difusão dos íons Pb^{2+} entre o cristal de $PbSO_4$ e o substrato de chumbo, mostrado em detalhe na Figura 78d.

O presente trabalho também baseou-se na difusão dos íons Pb^{2+} , porém o modelo foi feito para o regime transiente de um processo galvanostático, que é o que mais se aproxima da recarga de uma placa de bateria real (Kanamura e Takehara simularam o caso estacionário para uma medida voltamétrica).

7.2.1 Balanço de massa nas vizinhanças de um cristal de $PbSO_4$ ideal

O equacionamento matemático será desenvolvido para um cristal romboédrico, sobre um substrato de chumbo, como visto na Figura 79.

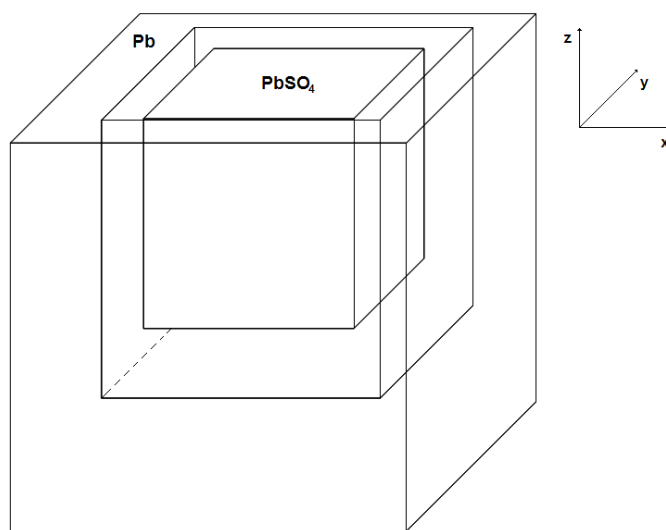


Figura 79 - Representação esquemática de um cristal de $PbSO_4$ sobre um substrato de chumbo, que será utilizada para se estabelecer as equações de balanço de massa do sistema.

O modelo desconsidera a presença do filme contínuo de $PbSO_4$, mas planeja-se complementar esta versão prévia do modelo futuramente.

O transporte de massa em um eletrólito pode ser de três maneiras: convectivo, devido a um gradiente de pressão no fluido, migracional, devido a ação de um campo elétrico sobre espécies carregadas e difusional, devido a um gradiente

de concentração. Para uma região do eletrólito próxima à superfície do eletrodo, pode-se considerar que o fluido se encontra estagnado, logo não há transporte por convecção. Em ácido sulfúrico 4,6 M, quase não há gradiente de potencial elétrico, pois a condutividade de tal solução é elevada, e também se tem que a concentração de Pb^{2+} é de cerca de 5 ordens de grandeza menor que a de H^+ em tal solução. Por isso pode-se desconsiderar o transporte migracional dos íons Pb^{2+} na solução. Resta, portanto apenas o transporte difusional dos íons de interesse, desde o cristal de sulfato de chumbo até o substrato de chumbo [32].

Um balanço diferencial de massa, considerando-se apenas a difusão das espécies presentes, sem reação química homogênea (ou seja, não há reação na solução, apenas na interface com o metal), coeficiente de difusão do Pb^{2+} constante e temperatura constante é da forma [91]:

$$\frac{\partial C_{Pb}}{\partial t} = D_{Pb} \left(\vec{\nabla} C \cdot \vec{\nabla} x_{Pb} \right) \quad (1)$$

Onde:

C_{Pb} – Concentração do íon chumbo II.

D_{Pb} – É o coeficiente de difusão do íon Pb II.

A geometria escolhida para o cristal é uma aproximação escolhida propositalmente para facilitar os cálculos devido a sua simetria. Se for considerado que todas as arestas do cristal tem a mesma medida (como foi o caso do modelo de Takehara), então é necessário simplesmente estabelecer as condições inicial e de contorno e resolver o problema de difusão transiente entre duas placas planas paralelas.

A Figura 80 mostra uma visão lateral do cristal mostrado na Figura 79.

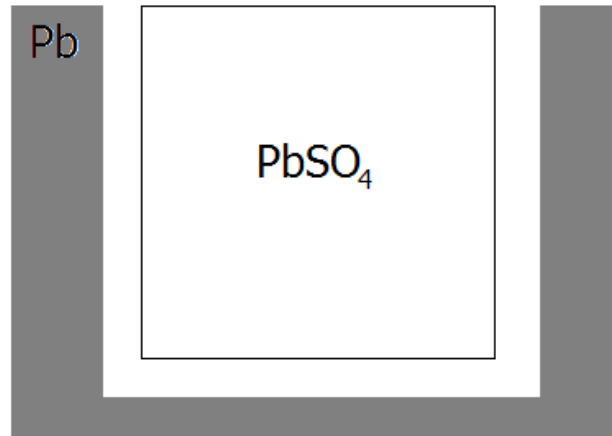


Figura 80 - Vista lateral do cristal idealizado apresentado na Figura 79.

Considerando-se que: só há fluxo de massa na direção perpendicular ao cristal, que a dissolução do cristal de PbSO_4 é rápida o suficiente para garantir que na sua superfície a concentração de íons Pb^{2+} se mantenha constante e igual a da saturação ao longo do tempo, que o fluxo de massa na superfície do chumbo é constante inicialmente, as condições de contorno para o problema de difusão no eixo “z” (que é idêntico aos outros eixos) são:

$$C_{\text{Pb}} = C_S \quad \text{para } t = 0 \text{ e } \forall z \quad (2)$$

$$C_{\text{Pb}} = C_S \quad \text{para } z = z_0 \text{ e } \forall t, \text{ e} \quad (3)$$

$$J_{\text{Pb}} = i/nF \quad \text{para } z = 0, \text{ e } t < t^* \quad (4)$$

Onde:

C_S é a concentração de saturação do íon Pb^{2+} .

z_0 é a superfície inferior do cristal, ou seja a distância entre o cristal e o substrato de chumbo (esse valor deve variar com o tempo devido à diminuição de volume do cristal, fato desconsiderado no modelo de Takehara).

t^* é o instante de tempo em que a concentração de Pb^{2+} na superfície do chumbo ($z=0$) chega a zero. A partir deste momento (caso ele seja realmente atingido, ou seja, caso a corrente utilizada seja maior que a corrente limite difusional), a condição de contorno (3) deve ser substituída por:

$$C_{\text{Pb}} = 0 \quad \text{para } z = 0 \text{ e } t > t^* \quad (5)$$

A solução para a equação (1) com as condições de contorno (2) a (4), como mostrada por Carslaw e Jagger [92] é:

$$C^* = \frac{J_{Pb^{2+}}^{(z=0)} z}{D_{Pb^{2+}}} - \frac{8J_{Pb^{2+}}^{(z=0)} z_0}{D_{Pb^{2+}} \pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} e^{(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4z_0^2)} \text{sen} \frac{(2n+1)\pi z}{2z_0} \quad (6)$$

Onde:

C^* é $(C(z,t) - C_s)$.

D_{Pb} é o coeficiente de difusão do íon Pb^{2+} .

E a solução da equação (1) com as condições (2), (3) e (5) é a equação (7), mostrada abaixo.

$$C^* = \frac{C_s z}{z_0} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_s \cos(n\pi)}{n} \frac{\text{sen}(n\pi z)}{z_0} \exp\left(\frac{-D_{Pb^{2+}} n^2 \pi^2}{z_0^2} t\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(n\pi z)}{z_0} \exp\left(\frac{-D_{Pb^{2+}} n^2 \pi^2}{z_0^2} t\right) \int_0^{z_0} f(z) \frac{\text{sen}(n\pi z)}{z_0} dz$$

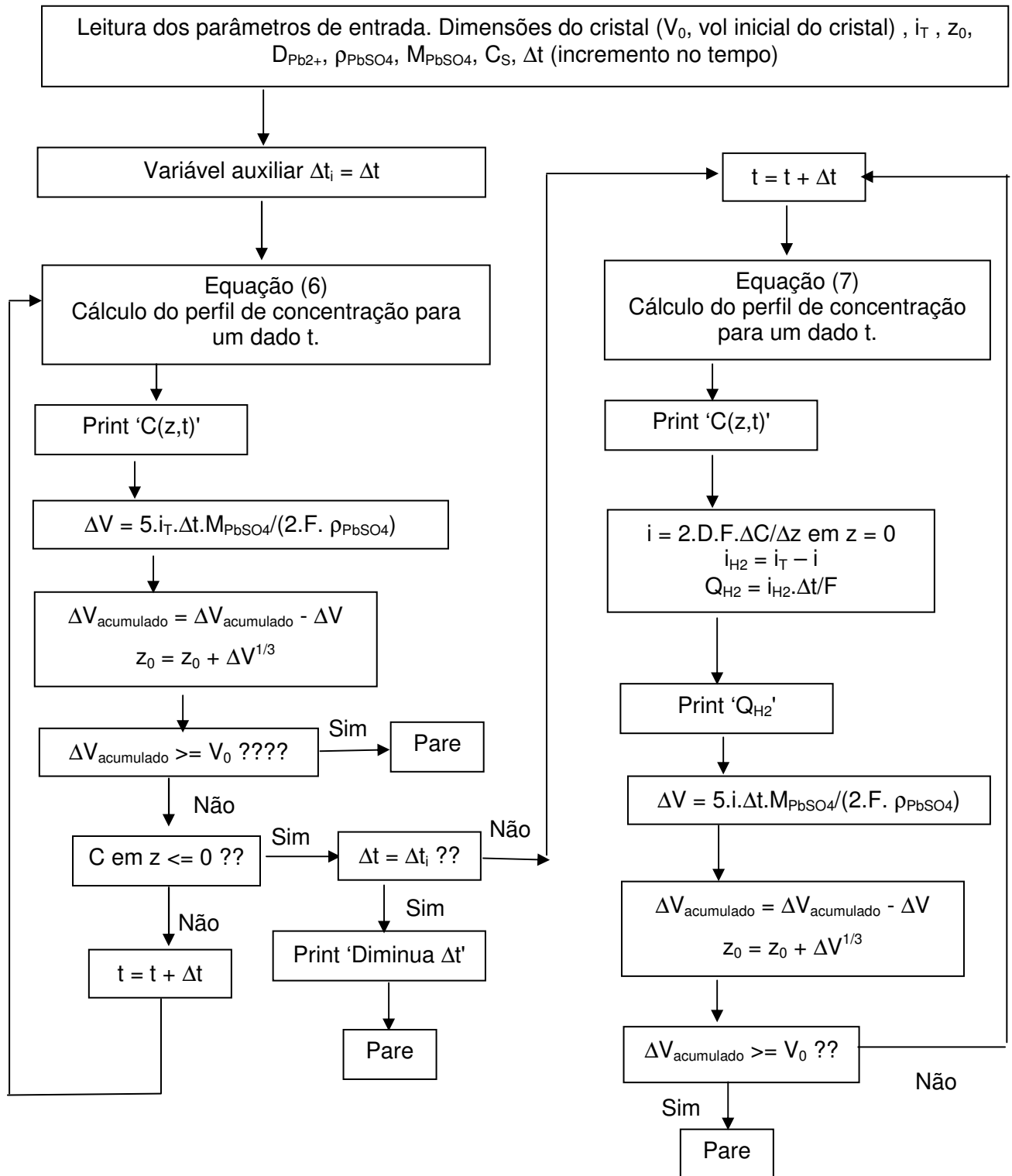
Onde:

$f(z)$ é o perfil de concentração de Pb^{2+} no instante em que a concentração chega a “0” na superfície do chumbo.

Um algoritmo iterativo foi desenvolvido para considerar a variação de volume do cristal, e também a possibilidade de se atingir concentração igual a zero na superfície do eletrodo, e também a de se ter que modificar a condição de contorno (e logo a solução do problema) durante a solução temporal do mesmo. Este algoritmo está apresentado a seguir.

O algoritmo proposto calcula o perfil de concentração para um dado tempo. Calcula a variação do volume do cristal integrando a corrente no tempo (multiplicando a corrente por uma unidade de incremento no tempo). Atualiza o valor do volume do cristal e também da distância entre o cristal e o substrato (z_0). Verifica se o cristal já não dissolveu completamente (caso sim, finaliza o programa). Verifica se a concentração é igual a zero na superfície do eletrodo. Caso não seja, atualiza a variável “tempo” somando a ela uma unidade de incremento no tempo, e refaz o cálculo do perfil de concentração. Caso a concentração seja zero na superfície do eletrodo, o algoritmo verifica para ver se isto ocorreu já na primeira iteração. Se tiver sido este o caso, o programa para e solicita que se diminua o incremento no tempo. Senão o programa atualiza a variável tempo e muda a equação a ser utilizada para calcular o perfil de concentração (lado direito do algoritmo a seguir). A partir deste

momento, a corrente passa a ser variável, e deve ser recalculada a partir do gradiente de concentração na superfície do eletrodo. Calcula a corrente de evolução de hidrogênio, diminuindo a corrente calculada acima da corrente inicial. Com isso é possível calcular a quantidade total de hidrogênio formada e também a eficiência da recarga. Atualiza o volume do cristal e também de z_0 . Verifica se o cristal dissolveu completamente. Se não for este o caso, atualiza a variável tempo e recomeça a iteração. Se o cristal tiver dissolvido completamente o programa chega ao fim.



8 BIBLIOGRAFIA

- [1] WALD M. L. Todas as Fontes de Energia. *Scientific American Brasil*. Edição Especial, vol32, p8, nov. 2009.
- [2] USA ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. 2009 Greenhouse Gas Inventory Report. Disponível em: <http://www.epa.gov/climatechange/emissions/usinventoryreport.html>. Acessado em 23 de nov. 2009.
- [3] TELS A MOTORS. Performance. Disponível em: http://www.teslamotors.com/performance/acceleration_and_torque.php Acessado em 03 de nov. 2009.
- [4] ANDERSEN, H. P., MATHEWS, J. A., RASK, M. Energy Integrating private transport into renewable energy policy: the strategy of creating intelligent recharging grids for electric vehicles. *Policy*. vol 37, p2481, jun. 2009.
- [5] PERES P. Professores universitários defendem o desenvolvimento do carro elétrico. *Híbrida*, vol1 p22, out 2008.
- [6] ITAIPU BINACIONAL. Veículo Elétrico. Disponível em: <http://www2.itaipu.gov.br/ve/> Acessado em 03 de nov. de 2009.
- [7] OXXOR MOTORS. Imprensa. Disponível em: <http://www.oxxor.com.br/ViewNoticias.asp?CodNoticia=72> acessado em 03 de nov. 2009.
- [8] WOOLF, G. The world according to Menachem. *Batteries & Energy Storage Technology*. No 25, p91, jun. 2009.
- [9] TABATAAI, S. M., RAHMANIFAR, M. S., MOUSAVI, S. A., SHEKOFTEH, S., KHONSARI, J., OWEISI, A., HEJABI, M., TABRIZI, H., SHIRZADI, S., CHERAGHI, B. Lead acid batteries with foam grids. *Journal of Power Sources*, n. 158, p. 879-884, 2006.

-
- [10] ARIAS, L. J. Bipolar Lead Acid Battery, *US Patent 5,916,709*, jun. 1999.
- [11] YOSHIDA, H. Development of Ultra-Long Life VRLA Battery for Deep Cycle Services. In: *Asian Battery Conference 13*, Macau, 2009, China. Disponível em: <http://www.conferenceworks.net.au/13abc/extended-abstracts-download.php> Acessado em 20 nov. 2009.
- [12] ANDRADE, J., IMPINNISI, P. R., TORTELLI, J. T. Positive Active Electrodes for Lead Acid Batteries with 180 Ah Kg⁻¹, *Asian Battery Conference 13*, Macau, 2009, China. Disponível em: <http://www.conferenceworks.net.au/13abc/extended-abstracts-download.php> Acessado em 20 nov. 2009.
- [13] JUERGENS, T, NELSON, R. F. A new high-rate, fast charge lead/acid battery. *Journal of Power Sources*. n.53, p. 201-205, 1995.
- [14] JUERGENS, T. Method for manufacture of electrochemical cell *US Patent No. 5 045 086*. Set. 1991.
- [15] JUERGENS, T. Ultra-thin plate electrochemical cell *US Patent No. 5 047 300*. Set. 1991.
- [16] LAM, L. T., HAIGH, N. P., PHYLAND, C. G., HUYNH. T. D. Novel technique to ensure battery reliability in 42-V PowerNets for new-generation automobiles *Journal of Power Sources*. n.144, p. 552-559, 2005.
- [17] GOODHEW J. P., HUMPHREYS, J., BEANLAND, R. *Electron Microscopy and Analysis*, 3^o ed. New York and London: Taylor and Francis, 1999. 251 p.
- [18] GOLDSTEIN. J. I., NEWBURY, D. E., JOY, D. C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. C., MICHAEL, J. R. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2^o ed. New York and London: Plenum Press, 1992. 586 p.
- [19] KANTER. H. Physical. Review. n. 121 p. 677 apud GOLDSTEIN. J. I., NEWBURY,

-
- D. E., JOY, D. C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. C., MICHAEL, J. R. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2^o ed. New York and London: Plenum Press, 1992. 586 p.
- [20] NEVES, B. R. A., VILELA, J. M. C., ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica.*, vol.44, n.290, 1998, p. 212-219. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131998000600002&lng=en&nrm=iso>. ISSN 0366-6913. doi: 10.1590/S0366-69131998000600002.
- [21] JING, L., MÉIER, D. J. An AFM study of the properties of passive films on iron surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. n. 454, p 53–58, 1998.
- [22] MARTIN, F.A., BATAILLON, C., COUTSY, J. In situ AFM detection of pit onset location on a 304L stainless steel. *Corrosion Science*. n. 50, p. 84–92, 2008.
- [23] HASSE, U., SCHOLZ, F. In situ AFM observation of the electrochemical reduction of a single silver sulphide crystal and the recrystallization of the resulting silver crystal. *Electrochemistry Communications*. n. 7, p. 173–176, 2005.
- [24] ZAK, J., KOŁODZIEJ-SADŁOK, M. AFM imaging of copper stripping:deposition processes in selected electrolytes on boron-doped diamond thin-film electrodes. *Electrochimica Acta*. n. 45, p. 2803–2813, 2000.
- [25] DOI, T., INABA, M., TSUCHIYA, H., JEONG, S., IRIYAMA, Y., ABE, T., OGUMI, Z. Electrochemical AFM study of LiMn₂O₄ thin film electrodes exposed to elevated temperatures. *Journal of Power Sources*. n. 180, p. 539–545, 2008.
- [26] VIDU, R., KUA, J., STROEVE, P. Growth of ultrathin films of cadmium telluride and tellurium as studied by electrochemical atomic force microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*. n. 300, p. 404–412, 2006.
- [27] SPM-9500 Series, SFT-9800 Series, Data Processing Instruction Manual, Shimadzu Corporation, Japan

-
- [28] SEBORG, D. E., EDGAR, T. F., DUNCAN, A. *Process dynamics and control*. New York: J. Wiley, 1989.
- [29] ATKINS, P. W. *Físico Química*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC editora. 1999.
- [30] PLETCHER, D. *A First Course in Electrode Processes*. Alresford: Alresford 1991. 274p.
- [31] VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics*. New York: Academic Press. 1967. 786p.
- [32] BARD, A. J., FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*, New York: John Wiley & Sons, 1980. 718p.
- [33] TRASATTI, S.. The Absolute Electrode Potential: an Explanatory Note (Recommendations 1986). *International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl Chem.* v. 58, n.7, p955, 1986.
- [34] REISS, H.. The Absolute Electrode Potential Tying the Loose Ends *Journal fo the Electrochemical Society*. v. 135, Issue 6, p. 247C, 1988.
- [35] SCHMUKI, P. From Bacons to Barriers: a review on the passivity of metals and alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*. n. 6, p 145, 2002
- [36] PAVLOV, D., MOHANOV, B. Mechanism of the Elementary Electrochemical Processes Taking Place During Oxygen Evolution on the Lead Dioxyde Electrode. *Journal fo the Electrochemical Society.*, v. 143, Issue 11, p 3616 1996.
- [37] PAVLOV, D. Advances in lead acid batteries (Edited by K. R. BULLOK AND D. PAVLOV, Proceedings, vol 84-14. The Electrochemical Society. Pennington, NJ, p 110, 1984.
- [38] VARELA, F. E., VELA M. E., VILCHE, J. R., ARVIA, A. J. Kinetics and mechanism of PbSO₄ electroformation on Pb electrodes in H₂SO₄ aqueous solutions *Electrochimica Acta*. v. 38 n. 11, p 1513 – 1520, 1993.

-
- [39] BULLOCK, K. R., PAVLOV, D. (Eds.), *Advances in Lead Acid Batteries*, The Electrochemical Society, Pennington: NJ. 1984.
- [40] ARCHDALE, G., HARRISON, J. A. The electrochemical dissolution of Pb to form PbSO₄ by a solution precipitation mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. N.34, p. 21, 1972.
- [41] OGURA, K. A dissolution-precipitation model for metal passivation. *Electrochimica Acta*. v. 25, n. 3, p 335-339, 1980.
- [42] SCHULTZE J. W., LOHRENGEL, M. M., ROSS D. Nucleation and Growth of Anodic Oxide Films. *Electrochimica Acta*. v. 28 n. 7, p 973-984, 1983.
- [43] CHAO, C. Y., LIN, L. F., McDONALD, D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films I. Film Growth Kinetics. *Journal of electrochemical Society*. v. 128, n. 6, p1187, 1981.
- [44] SEHMALZRIED, H., BACKHAUS-RICOULT, M. Internal Solid State Reactions *Progress In Solid State Chemistry*. n. 22, p 1, 1993.
- [45] AVACA, L. C., GONZALES, E. R., TREMILIOSI-FILHO, G., D'ALKAINE, C.V. Film formation in the Pb(II) region of Pb/H₂SO₄ system. *Journal of Power Sources*. n. 30, p 161-167, 1990.
- [46] FLETCHER, S., HALLIDAY, C. S., GATES, D., WESTCOTT, M., LWIN, T., NELSON, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. n. 159, p267-285, 1983.
- [47] VILCHE, J. R., VARELA, F. E. Reaction model development for the Pb/PbSO₄ system. *Journal of Power Sources*. n. 64, p. 39 - 45 , 1994.
- [48] GARCHE, J., Corrosion of lead and lead alloys: influence of the active mass and the polarization conditions. *Journal do Power Sources*. n. 53 p. 85 – 92, 1995.
- [49] CZERWINSKI J., ZELAZOWSKA, M., GRDEN, M., KUC, K., MILEWSKI, J. D., NOWACKI, A., WOJCIK, G., KOPCZYK, M. Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid solutions. *Journal of Power Sources*. n. 85, p. 49 - 55, 2000.

-
- [50] D'ALKAINE, C. V., *Cinética de crescimento de filmes de passivação*. In: Conf. Plen. – XI Congresso Ibero-Americano de Eletroquímica, Tenerife, 1991. Anais p.25-49
- [51] PRATTA, P. M. P., D'ALKAINE C. V. *Ruptura de Filmes Anódicos quando da eliminação do campo elétrico através dos mesmos. O sistema Pb/PbSO₄/H₂SO₄*. In: SIBEE, XIV., 2004, Teresópolis, Resumos.
- [52] D'ALKAINE, C. V., GARCIA, C. M., BRITO, G. A. O., PRATTA, P. M. P., FERNANDES, F. P. Disruption processes in films grown and reduced electrochemically on metals. *Journal of Solid State Electrochemistry*. n. 11, p.1575 – 1583, 2007.
- [53] TRETENHAHN, G. L. J., NAUER, G. E., NECKEL, A. In situ external reflection absorption FTIR spectroscopy on lead electrodes in sulfuric acid. *Electrochimica Acta*. v. 41, n. 9, p 1435-1441, 1996.
- [54] ALSABET, M., GRDEN, M., JERKIEWICZ, G. Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions *Journal of Electroanalytical Chemistry*. n. 589, p. 120 – 127, 2006
- [55] BULLOCK, K., BUTLER, M. A. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 113, p. 1085, 1986.
- [56] BUI, N., MATTESCO, P., SIMON, P., STEINMETZ, J., ROCCA E. The effect of tin in lead-calcium alloys. *Journal of Power Sources*. n. 67 (1997) p. 61 - 67.
- [57] ROCCA, E., STEINMETZ, J. Passivation phenomenon of low antimony alloys in deep discharge conditions of lead /acid batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. n. 543 p 153 - 160, 2003.
- [58] PALESKA, R., PRUSZKOWSKA-DRACHAL, R., KOTOWSKI, J., DZIUDZI, A., MILEWSKI, J. D., KOPCZYK, M., CZERWINSKI, A. .Electrochemical behavior of

-
- lead alloys in sulfuric and phosphoric acid solutions. *Journal of Power Sources*. n. 113, p. 308 – 317, 2003.
- [59] GUO, Y., WU, M., HUA, S. A study of the passivation mechanism of negative plates in lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*. n. 64, p. 65 - 69, 1997.
- [60] PAVLOV, D., PASHMAKOVA, I. Influence of the size of PbSO₄ crystals on their solubility and the significance of this process in Lead Acid Battery. *Journal of Applied Electrochemistry*. n. 17, p. 1075, 1987.
- [61] PETKOVA, G., PAVLOV, D. Influence of charge mode in capacity and cycle life of lead-acid battery negative plates. *Journal of Power Sources*. n. 113, p. 355 - 362, 2003.
- [62] GUO Y, NIU, L., ZHANG, S., CHEN, S. The electrochemical behavior of PbSO₄ with different structure on Pb. *Journal of Power Sources*, n. 85, p. 38 – 43, 2000.
- [63] SAWAI, K., FUNATO, T., WATANABE, M., WADA, H., NAKAMURA, K., SHIOMI, M., OSUMI, S. Development of Additives in Negative Active-Material to Suppress Sulfation During High-Rate Partial-State-of-Charge Operation of Lead-Acid Batteries. *Journal of Power Sources*. n. 158, p. 1084 -1090, 2006.
- [64] BODEN, D. P., ARIAS, J., FLEMING, F. A. The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal structure of negative electrodes in valve regulated cell. *Journal of Power Sources*. n. 95, p. 277 – 292, 2001.
- [65] PETKOVA, G., NIKOLOV, P., PAVLOV, D. Influence of Polymer on the Performance of Lead-Acid Battery Negative Plates. *Journal of Power Sources*. n. 158, p. 841 – 845, 2006.
- [66] SUL, Y., JOHANSSON, C. B., RÖSER, K., ALBREKTSSON, T. Qualitative and quantitative observations of bone tissue reactions to anodised implants. *Biomaterials* v. 23, n. 8, p1809 – 1817, 2002.

- [67] SUL, Y., JOHANSSON, C. B., JEONG, Y., ALBREKTSSON, T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering and Physics*. n. 23, p 329 – 346, 2001.
- [68] BEARINGER, J. P. Direct observation of hydration of TiO_2 on Ti using EC AFM: freely corrodng versus potentiostatically held. *Surface Science*. n. 491, p.370 - 387, 2001.
- [69] YAMAGUCHI, Y., SHIOTA, M., NAKAYAMA, Y., HIRAI, N., HARA, S. In situ analysis of electrochemical reactions at lead surface in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources*. n. 85, p. 22 – 28, 2000.
- [70] POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, 644p.
- [71] BODE, H. *Lead Acid Batteries*. Translated from German by Brodd and Kordesch, New York: John Wiley & Sons. 1977. 388p.
- [72] YAMAGUCHI Y., SHIOTA, M., HOSOKAWA, M., NAKAYAMA, Y., HIRAI, N., HARA, S. Study of charge acceptance for Lead Acid Battery Trough In Situ EC – AFM Observation – Influence of Open Circuit Standing Time on the Negative Electrode. *Journal of Power Source*. n. 102, p. 155 – 161, 2001.
- [73] R. Woods, in: A.J. Bard (Ed.), *Chemisorption at Electrodes in Electroanalytical Chemistry*, v. 9, New York: Marcel Dekker Inc., 1976. apud ALSABET M. Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions *Journal of Electroanalytical Chemistry*. n. 589, p.120–127, 2006.
- [74] McBRIDE, J. R., GRAHAM, G. W., PETERS, C. R., WEBER, W. H. Growth and characterization of reactively sputtered thin-film platinum oxides. *Journal of Applied Physics*. n. 69, p. 1596, 1991.
- [75] SAWAI K., TSUBOI, Y., SHIOTA, M., HIRAI, N., OSUMI, S. Corrosion of Pb-Ca-Sn alloy during potential step cycles. *Journal of Power Sources*. n. 175, p. 604 – 612, 2008.

-
- [76] VERMESAN, H., SHIOTA, M., HIRAI, N., TANAKA, T. Effect of barium sulfate and strontium sulfate on charging and discharging of the negative electrode in a lead–acid battery. *Journal of Power Sources*. n. 133, p. 52 – 58, 2004.
- [77] Reinke, r., Simon, s. The online removal of dissolved oxygen from aqueous solutions used in voltammetric techniques by the chromatomembrane method *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. v. 374, n.8,p. 1256-1260, 2002
- [78] ASM International Handbook Committee. *METALS HANDBOOK – Metallography and Microstructure*, v. 9, 10^o ed. Ohio: Materials Park, 1990.
- [79] FERNANDES P. F., D'ALKAINE C. V. *Método Eletroquímico para obter reprodutibilidade de superfícies metálicas para estudo de casos de corrosão. Caso do Pb*. In 18^o CBECiMAT. Porto de Galinhas, Brasil, 2008, Resumos.
- [80] RODRIGUES, E. S. B. *Aplicação do modelo ôhmico na redução do sulfato de chumbo*. 2009. 94f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- [81] STRANKI, I. N. K., WISS, A. Lit. Mainz Math. Natur. Kl. lib n. 146, p797, 1939 APUD VENABLES, J. A., SPILLER, G. D. T., HAMBUCKEN, M. Nucleation and Growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*. v. 47, n. 4, p. 399 - 459, 1984.
- [82] GURUSWAMY S. *Engineering Properties and Applications of Lead Alloys*. 1^o ed, New York: Marcel Dekker, 2000, 621p.
- [83] TAGUCHI M., SUGITA H. Analysis for electrolytic oxidation and reduction of PbSO₄/Pb electrode by electrochemical QCM technique. *Journal of Power Sources*. n. 109 p. 294 – 300, 2002.
- [84] WEST C. R. (editor). *CRC Handbook chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 54th ed, Florida: CRC Press (1990).

-
- [85] NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH, Disponível em: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>
Acessado em 6 de out. de 2008.
- [86] HIGGINS M. D. Measurements of Crystal Size Distributions. *American Mineralogist*, v. 85, p 1105 - 1116, 2000.
- [87] HIGGINS M. D.. Closure in crystal size distributions (CSD), verification of CSD calculations, and the significance of CSD fans. *American Mineralogist*, v. 87, p. 171 – 176, 2002.
- [88] MORGAN, D. J., JERRAM, D. A. On estimating crystal shape for crystal size distribution analysis, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. n. 154, p. 1- 7, 2006.
- [89] KANAMURA, K., TAKEHARA, Z. I. Microscopic Reaction Site Model for Cathodic Reduction of Lead Sulfate to Lead. *Journal of Electrochemical Society*. v. 139, n. 2, p 345-351, 1992.
- [90] TAKEHARA, Z. I. On the reaction in the Lead Acid-Battery. *Journal of Power Sources*. n. 158, p 825-830, 2006.
- [91] BIRD, B. R., STEWART, W. E., LIGHFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1960, 780p.
- [92] CARSLAW, H. S., JAEGER, J. C. *Conduction of Heat in Solids*, 2 ed, Oxford: Claredon, 1959, 510p.